

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 04 123 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 09 D 11/02
// C09B 23/16,53/00,
55/00

②① Aktenzeichen: 198 04 123.3
②② Anmeldetag: 3. 2. 98
④③ Offenlegungstag: 5. 8. 99

DE 198 04 123 A 1

⑦① Anmelder:
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Helling, Günter, Dr., 51519 Odenthal, DE; Herrmann,
Stefan, Dr., 53123 Bonn, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ **Inkjet-Tinte**
⑤⑦ Eine Inkjet-Tinte die aus einer Dispersion von Teilchen eines ionisch modifizierten Polymers, beladen mit Farbstoff besteht, zeichnet sich durch verbesserte Wischfestigkeit aus.

DE 198 04 123 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Tinte für die Erzeugung von Inkjet-Bildern, die in einem feinen bildmäßig modulierten Stahl auf ein geeignetes Aufzeichnungsmaterial gespritzt wird. Das Auszeichnungsmaterial besteht aus einem transparenten, halbdurchsichtigen oder undurchsichtigen Träger und einer darauf befindlichen Bildempfangsschicht.

Das Inkjet-Verfahren ist bekannt (siehe beispielsweise das Kapitel Ink Jet Printing von R.W. Kenyon in "Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems", Herausgeber Peter Gregory, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall 1996, Seiten 113 bis 138, und die darin zitierte Literatur).

Ein Problem bei Inkjet-Bildern ist die Stabilität und die Wischfestigkeit.

Es ist aus EP 672 538 bekannt, zur Erzeugung von wasserfesten und wischfesten Inkjet Drucken reaktive Komponenten den Beschichtungsmassen der Unterlage zuzusetzen. Diese Zusätze bewirken bei einer nachträglichen Bestrahlung des Bildes eine Vernetzung der Beschichtungsmasse und damit eine Verbesserung der Wischfestigkeit des vorher in diese Bindemittel übertragenen Farbstoffs.

Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß nach dem Druckvorgang ein weiterer teurer Verfahrensschritt wie Bestrahlung mit UV-Licht erforderlich ist. Weiterhin müssen weitere Zusätze, z. B. Fotoinitiatoren zugegeben werden, die bei Lagerung zur Vergilbung neigen und die Bildweißen unansehnlich erscheinen lassen. Weiterhin wird bei kurzen UV-Bestrahlungszeiten die gewünschte Verbesserung des Verwaschens der Drucke nicht erreicht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Tinte für ein Inkjet Druckverfahren bereitzustellen, die auf unterschiedlichen Unterlagen ohne spezielle Präparation ein Druckbild von hohem Glanz und guter Wisch- und Wasserfestigkeit und hoher Licht- und Dunkelstabilität liefert.

Es ist weiterhin bekannt, zur Verbesserung der Wasserfestigkeit oder für dem Wetter ausgesetzte Anwendungen hydrophobe wasserunlösliche Farbstoffe, wie sie z. B. in Research Disclosure (RD) 30 887 (1989) beschrieben werden, einzusetzen. Nachteilig ist, daß diese Farbstoffe zur Herstellung wäßriger Tinten dispergiert werden müssen und daß übliche wäßrige Dispersionen zu große Teilchen aufweisen und nach dem Druck eine zu breite Absorptionslinie und damit eine schlechte Farbwiedergabe zeigen.

Aus DE 28 45 375 ist bekannt, Latices aus Vinylpolymeren mit Farbstoffen zu imprägnieren und für das Inkjet-Verfahren zu verwenden. Nachteilig an diesem Verfahren ist die geringe Kolloidstabilität der imprägnierten Latexteilchen und die Neigung zur Düsenverstopfung.

Eine weitere Aufgabe ist, diese Düsenverstopfung zu vermeiden.

Es wurde nun gefunden, daß Tinten, bestehend aus einer Dispersion von Teilchen eines ionisch modifizierten Polymers die mit Farbstoff beladen sind, die genannten Anforderungen erfüllen.

Bei den ionisch modifizierten Polymeren handelt es sich vorzugsweise um ionomere Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte.

Die erfindungsgemäß verwendeten ionomeren Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte enthalten pro 100 g 4 bis 180 Milliäquivalent, vorzugsweise 4 bis 100 Milliäquivalent an ionischen Gruppen bzw. an in ionische Gruppen überführbaren Gruppen und gegebenenfalls 1 bis 20 Gew.-% an innerhalb einer Polyetherkette eingebauten Alkylendioxyeinheiten der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, wobei die Polyetherkette seitenständig oder in der Hauptkette enthalten sein kann.

Zu den erfindungsgemäß verwendbaren ionomeren Polyadditions- oder Polykondensationsprodukten, im folgenden soll hierfür der Ausdruck "ionomere Produkte" gebraucht werden, gehören Polyurethane, Polyester, Polyamide, Polyharnstoffe, Polycarbonate, Polyacetale oder Polyether, außerdem weitere ionomere Produkte, die gleichzeitig 2 oder mehreren Polymertypen angehören, wie z. B. Polyesterpolyurethane, Polyetherpolyurethane, Polyesterpolyharnstoffe.

Ionomere Produkte, wie sie erfindungsgemäß verwendet werden, sind als solche bekannt und z. B. in Angewandte Makromolekulare Chemie 26 (1972), Seiten 45 bis 106; Angewandte Makromolekulare Chemie 82 (1979), Seiten 53 ff; J. Oil. Col. Chem. Assoc. 53 (1970), Seiten 363 beschrieben. Weitere Beschreibungen geeigneter ionomerer Produkte finden sich in den deutschen Offenlegungsschriften (DE-A-) 26 37 690, 26 42 973, 26 51 505, 26 51 506, 26 59 617, 27 29 245, 27 30 514, 27 32 131, 27 34 576 und 28 11 148.

Ionomere Produkte mit anionischen Gruppen werden bevorzugt. Für das Verfahren der Erfindung in besonderer Weise geeignete ionomere Produkte werden in der DE-B2-14 72 746 beschrieben. Diesen ionomeren Produkten liegen Polyurethane zugrunde, die aus Verbindungen mit mehreren reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 300 bis 10 000, Polyisocyanaten und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen erhalten werden. Bei der Herstellung dieser Polyurethane oder anschließend werden in diesen noch vorhandene Isocyanatgruppen mit einer Verbindung mit mindestens einem aktiven Wasserstoffatom und mindestens einer salzartigen oder zur Salzbildung befähigten Gruppen umgesetzt. Im Falle der Verwendung von Verbindungen mit zur Salzbildung befähigten Gruppen werden die resultierenden anionischen Polyurethane anschließend in an sich bekannter Weise mindestens teilweise in die Salzform überführt.

Unter dem Begriff "salzartige Gruppe" sind bevorzugt folgende Gruppierungen zu verstehen: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$.

Als Ausgangskomponenten für die Herstellung der anionischen Polyurethane sind beispielsweise die im folgenden beschriebenen Verbindungen geeignet:

I. Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen

Diese Verbindungen sind im wesentlichen linear und haben ein Molekulargewicht von etwa 300 bis 10 000, vorzugsweise 500 bis 4 000. Die an sich bekannten Verbindungen besitzen endständige Hydroxyl- und/oder Aminogruppen. Bevorzugt sind Polyhydroxylverbindungen, wie Polyester, Polyacetale, Polyether, Polyamide und Polyesteramide. Die Hydroxylzahl dieser Verbindungen entspricht etwa 370 bis 10, insbesondere 225 bis 28.

Als Polyether seien z. B. die Polymerisationsprodukte des Ethylenoxids, Propylenoxids, Tetrahydrofurans, Butylenoxids sowie ihre Misch- oder Pfropfpolymerisationsprodukte, sowie die durch Kondensation von mehrwertigen Alkoholo-

len oder Mischungen derselben gewonnenen Kondensate und die durch Alkoxylierung von mehrwertigen Alkoholen gewonnenen Produkte genannt.

Als Polyacetale kommen z. B. die aus Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Als Polyester, Polyesteramide und Polyamide sind die aus mehrwertigen gesättigten Carbonsäuren und mehrwertigen gesättigten Alkoholen, Aminoalkoholen, Diaminen und ihren Mischungen gewonnenen, überwiegend linearen Kondensate geeignet.

Auch bereits-Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole wie Ricinusöl oder Kohlenhydrate sind verwendbar.

Selbstverständlich können zur Variation der Lyophilie bzw. der Hydrophobie und der mechanischen Eigenschaften der Verfahrensprodukte Mischungen verschiedener Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden.

II. Polyisocyanate

Als Polyisocyanate sind alle aromatischen und aliphatischen Diisocyanate geeignet wie z. B. 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats, gegebenenfalls in Mischung, vorzugsweise die aliphatischen Diisocyanate, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat sowie Isophorondiisocyanat.

III. Kettenverlängerungsmittel

Zu den Kettenverlängerungsmitteln mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen zählen:

1. Die üblichen Glykole, wie Ethylenglykol oder Kondensate des Ethylenglykols, Butandiol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Neopentylglykol, Hexandiol, Bishydroxymethylcyclohexan;
2. die aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Diamine wie Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, 1,4-Cyclohexyldiamin, Benzindin, Diaminodiphenylmethan, die Isomeren des Phenylendiamins, Hydrazin, Ammoniak;
3. Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin, Butanolamin;
4. polyfunktionelle Amine oder Hydroxylverbindungen wie Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Glycerin, Pentaerythrit, 1,3-Diaminoisopropanol, 1,2-Diaminopropanol, die monooxalkylierten Polyamine, wie z. B. N-Oxethylethylendiamin, N-Oxethylhydrazin, N-Oxethylhexamethyldiamin;
5. Wasser.

IV. Zur Salzbildung befähigte Verbindungen

1. Verbindungen mit fertig ausgebildeter saurer Gruppierung.

- a) Hydroxysäuren wie beispielsweise Glycerinsäure, Milchsäure, Trichlormilchsäure, Apfelsäure, Dioxymaleinsäure, Dioxyfumarsäure, Weinsäure, Dioxyweinsäure, Zitronensäure, Dimethylolpropionsäure und Dimethylolbuttersäure, die aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Mono- und Diaminocarbonsäuren wie Glycin, α - und β -Alanin, 6-Aminocapronsäure, 4-Aminobuttersäure, die isomeren Mono- und Diaminobenzoessäuren, die isomeren Mono- und Diaminonaphthoesäuren;
- b) Hydroxy- und Carboxysulfonsäuren; 2-Hydroxyethansulfonsäure, Phenolsulfonsäure-(2), Phenolsulfonsäure-(3), Phenolsulfonsäure-(4), Phenolsulfonsäure-(2,4), Sulfoessigsäure, m-Sulfobenzoessäure, p-Sulfobenzoessäure, Benzoessäure-(1)-disulfonsäure-(3,5), 2-Chlorbenzoessäure(1)-sulfonsäure-(4), 2-Hydroxybenzoessäure-(1)-sulfonsäure(5), Naphthol-(1)-sulfonsäure, Naphthol-(1)-disulfonsäure, 8-Chlornaphtol-(1)-disulfonsäure, Naphtol-(1)-trisulfonsäure, Naphtol-(2)-sulfonsäure-(1) und Naphtol-(2)-trisulfonsäure;
- c) Aminosulfonsäuren; Amidosulfonsäure, Hydroxylamin-monosulfonsäure, Hydrazindisulfonsäure, Sulfanilsäure, N-Phenylamino-methansulfonsäure, 4,6-Dichloranilin-sulfonsäure-(2), Phenylendiamin-(1,3)-disulfonsäure-(4,6), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure, Naphthylamin-(2)-sulfonsäure, Naphthylamin-disulfonsäure, Naphthylamin-trisulfonsäure, 4,4'-Di-(p-aminobenzoylamino)-diphenyl-harnstoff-disulfonsäure-(3,3'), Phenylhydrazin-disulfonsäure-(2,5), Taurin, Methyltaurin, Butyltaurin, 3-Amino-benzoessäure-(1)-sulfonsäure-(5), 3-Aminotoluol-N-methansulfonsäure, 4,6-Diaminobenzol-disulfonsäure-(1,3), 2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure-(5), 4,4'-Diaminodiphenyl-disulfonsäure-(2,2'), 2-Aminophenol-sulfonsäure-(4), 4,4'-Diamino-diphenylethersulfonsäure-(2), 2-Aminoanisol-N-methansulfonsäure, 2-Aminodiphenylamin-sulfonsäure, Ethylenglykolsulfonsäure, 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure, N-Sulfonatoethylethylenamin;
- d) ferner gehören zu den Hydroxy- und Aminocarbonsäure und -sulfonsäuren, Polycarbon- und -sulfonsäuren die (gegebenenfalls verseiften) Additionsprodukte von ungesättigten Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure und ungesättigten Nitrilen wie Acrylnitril, von cyclischen Dicarbonsäureanhydriden wie Maleinsäure, Phthalsäure, Succinsäureanhydrid, von Sulfo-carbonsäureanhydriden wie Sulfoessigsäure-, o-Sulfobenzoessäureanhydrid, von Lactonen wie β -Propiolacton, γ -Butyrolacton, die Additionsprodukte von den Umsetzungsprodukten von Olefinen mit Schwefeltrioxid wie Carbylsulfat, von Epoxycarbon- und -sulfonsäuren wie Glycidsäure, 2,3-Epoxypropansulfonsäure, von Sultonen wie 1,3-Propansulton, 1,4-Butansulton, 1,8-Naphthylsulton, von cyclischen Sulfaten wie Glykolsulfat, von Disulfonsäureanhydriden wie Benzoldisulfonsäure-(1,2)-anhydrid an aliphatischen und aromatische Amine wie 1,2-Ethylendiamin, 1,6-Hexamethylen-diamin, die isomeren

Phenylendiamine, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, ferner die Additionsprodukte von Natriumhydrogensulfit an olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Allylkohol, Maleinsäure, Maleinsäure-bis-ethylen- und -bis-propylenglykolester;

e) Hydrazincarbonsäuren.

5 2. Reaktionsfähige Verbindungen mit 3 bis 7 Ringgliedern, die salzartige oder nach der Ringöffnung zur Salzbildung befähigte Gruppen aufweisen:

a) Dicarbonsäureanhydride wie Succinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, gegebenenfalls hydriertes Phthalsäureanhydrid;

b) Tetracarbonsäuredianhydride wie 1,2,4,5-Benzol-tetracarbonsäureanhydrid;

10 c) Disulfonsäureanhydride wie Benzoldisulfonsäure(1,2)-anhydrid;

d) Sulfocarbonsäureanhydride wie Sulfoessigsäureanhydrid, o-Sulfobenzoesäureanhydrid;

e) Sultone wie 1,3-Propansulton, 1,4-Butansulton, 1,8-Naphthsulton;

f) Lactone wie β -Propiolacton, γ -Butyrolacton;

g) Epoxycarbonsäuren wie Glycidsäuren, gegebenenfalls in Form ihrer Alkalisalze;

15 h) Epoxysulfonsäuren wie 2,3-Epoxypropan-sulfonsäure-1, gegebenenfalls in Form ihrer Alkalisalze, sowie die Addukte aus Epoxyaldehyden und Alkalihydrogensulfiten wie beispielsweise die Bisulfitverbindung des Glycidaldehyds.

20 Die obigen sauren Gruppierungen können in üblicher Weise durch Umsetzung mit den im folgenden genannten Verbindungen in die Salzform übergeführt werden:

anorganische Basen, basisch reagierende oder basenabspaltende Verbindungen wie einwertige Metallhydroxide, -carbonate und -oxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat. Ferner organische Basen, wie tert.-Amine, z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylaminethanol, Dimethylaminopropanol, Ammoniak und dergleichen.

25 Geeignete Aufbaukomponenten sind weiterhin beispielsweise innerhalb von Polyetherketten eingebaute Ethylenoxid-einheiten aufweisende ein- oder zweiwertige Alkohole.

Bei Mitverwendung derartiger, monofunktioneller, nicht-ionisch hydrophiler Polyether kann es oftmals von Vorteil sein, durch Mitverwendung von mehr als difunktionellen Aufbaukomponenten einen vorzeitigen Kettenabbruch zu verhindern. Die monofunktionellen Polyether der zuletzt genannten allgemeinen Formel werden nach an sich bekannten 30 Verfahren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 3 905 929, 4 190 566 oder 4 237 264 beschrieben sind, hergestellt.

Solche Aufbaukomponenten verleihen den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanen zusätzliche, punktuelle Hydrophilierung, Elektrolytstabilität, Gefrierstabilität und verbesserte Gleiteigenschaften.

35 Die Menge der Polyisocyanate wird vorzugsweise so gewählt, daß alle mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen reagieren.

Die Umsetzung wird gegebenenfalls unter Mitverwendung von Lösungsmitteln durchgeführt, wobei niedrig siedende Lösungsmittel mit einem Siedepunkt kleiner als 120°C, wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dioxan, vorzugsweise geeignet sind, die gegebenenfalls anteilig Wasser enthalten können. Als Lösungsmittel für anorganische Basen und Verbindungen mit mindestens einem mit Isocyanatgruppen reagierenden Wasserstoff 40 und mindestens einer salzartigen oder zur Salzbildung befähigten Gruppe kann Wasser gegebenenfalls ohne Zusätze organischer Lösungsmittel verwendet werden.

Die überwiegend linearen hochmolekularen anionischen Polyurethane fallen im allgemeinen als klare bis schwach opaleszierende Lösungen in den genannten polaren Lösungsmitteln an. Ihr Feststoffgehalt beträgt etwa 5 bis 50 Gew.-% an ionischem Polyurethan. Vorzugsweise werden Polyester- oder Polyether-Polyurethane verwendet.

45 Das Herstellungsverfahren der erfindungsgemäß verwendeten ionomeren Produkte soll durch folgende Beispiele erläutert werden.

Polymer 1

50 Aus 800 g (0,356 mol) eines Polyesters aus Adipinsäure und 1,4-Butandiol (entwässert) und 95 g (0,546 mol) 2,4-Toluyldiisocyanat wird bei 75 bis 85°C in 1,5 h ein NCO-Präpolymer hergestellt (1,78% NCO). Es wird heiß in 1060 g Tetrahydrofuran gelöst und bei 50°C mit einer Lösung von 53 g (0,13 mol) einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes von N-Sulfonatethyl-ethylendiamin in 100 ml Wasser versetzt. Nach 5 min wird wegen des starken Viskositätsanstieges mit weiteren 500 g Tetrahydrofuran versetzt. Man erhält eine klare Polyurethan-Polyharnstofflösung mit folgenden cha- 55 rakteristischen Daten:

Feststoffgehalt: 35,3%

Viskosität (24°C): 1000 mPa · s

Viskosität (24°C) einer Probe der Lösung, die mit Tetrahydrofuran auf 30% eingestellt wurde: 400 mPa · s

Sulfonatgruppengehalt: 14,1 m Äquivalent/100 g

60

Polymer 2

Man verfährt wie für Polymer 1 beschrieben, verwendet jedoch als Lösungsmittel Aceton anstelle von Tetrahydrofuran. Mit 1060 g Aceton und 42,5 g (0,104 mol) einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes von N-Sulfonatoethylethylen- 65 diamin erhält man eine klare Polyurethan-Polyharnstoff-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 43,6% und einer Viskosität von 5700 mPa · s (24°C). Eine auf 30% Feststoff eingestellte Lösung hat eine Viskosität von 300 mPa · s (24°C). Der Sulfonatgruppengehalt beträgt 14,1 m Äquivalent/100 g.

Polymer 3

Aus 400 g (0,178 mol) eines Polyesters aus Adipinsäure und 1,4-Butandiol (entwässert) und 47,5 g (0,273 mol) Toluylendiisocyanat (65 : 35-Isomerengemisch) wird wie für Polymer 1 beschrieben ein NCO-Präpolymer hergestellt (NCO = 1,68%). Es wird heiß in 980 g Aceton gelöst und bei 50°C mit einer wäßrigen Lösung aus 42,5 g (0,104 mol) des Natriumsalzes von N-Sulfonatoethyl-ethylendiamin und 75 ml Wasser versetzt. Man erhält eine schwach gelb gefärbte Lösung eines Polyurethanharnstoffes.

Feststoffgehalt: 30,0%

Viskosität (23°C): 2200 mPa · s

Sulfonatgruppengehalt: 22,2 m Äquivalent/100 g

10

Polymer 4

Aus 550 g (1,0 mol) eines Polyethers auf Basis Bisphenol-A und Propylenoxid und 140 g (0,08 mol) eines Polyesters aus Phthalsäure, Adipinsäure und Ethylenglykol (alle entwässert) sowie 145 g (0,239 mol) einer 70%igen Lösung propoxylierten Adduktes aus Butandiol und Natriumbisulfit in Toluol und 315 g (1,875 mol) 1,6-Diisocyanatohexan wird bei 100°C in 6,5 h ein NCO-Präpolymer hergestellt (4,11% NCO). Man versetzt mit 77 g (1,283 mol) Harnstoff, erwärmt kurzzeitig auf 135°C und rührt bei 130°C bis laut IR-Spektrum kein NCO mehr nachweisbar ist. Nun wird unter Kühlung zunächst mit 290 ml Wasser und anschließend mit 290 ml Wasser und anschließend mit 1582 g Aceton versetzt. Man erhält eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung eines Polyurethan-Polyharnstoffes in Aceton.

Feststoffgehalt: 40%

Viskosität (23°C): 60 mPa · s

Sulfonatgruppengehalt: 19 m Äquivalent/100 g

20

Polymer 5

2200 g (4,0 mol) eines Polyethers auf Basis Bisphenol-A und Propylenoxid und 115 g (0,053 mol) eines monofunktionellen Polyethers aus n-Butanol, Propylenoxid und Ethylenoxid werden entwässert und mit 160 g (0,113 mol) 70%iger Lösung des Natriumsalzes aus der Beschreibung zu Polymer 4 in Toluol versetzt. Nun wird mit 1096 g (6,30 mol) Toluylendiisocyanat (80 : 20-Isomerengemisch, deaktiviert mit 20 mg Chlorwasserstoff) bei 60°C zersetzt. Die Temperatur steigt trotz Kühlung auf 60°C an. Es wird 5 h bei 80°C nachgerührt (NCO = 4,95%) und mit Aceton auf 70% Feststoff eingestellt, sowie mit 152 g (1,350 mol) Acetonketazin umgesetzt.

900 g dieser Lösung werden nun mit 733 ml Aceton sowie 95 ml Wasser versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält eine klare Polyurethan-Polyharnstoff-Lösung.

Feststoffgehalt: 36,5%

Viskosität: 19000 mPa · s

Sulfonatgruppengehalt: 7,5 m Äquivalent/100 g.

Eine durch Verdünnen mit Aceton auf 30% Feststoff eingestellte Lösung hat eine Viskosität von 3000 cp.

25

30

35

Polymer 6

407,4 g (0,2396 mol) Hexandiol/Neopentylglykopolyadipat werden bei 120°C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Bei 70–80°C wird mit 77,7 g (0,4625 mol) 1,6-Diisocyanatohexan versetzt und bei 100°C 1,5 h nachgerührt. Das Präpolymer hat einen NCO-Gehalt von 3,4%. Nach 33%igem Einlösen in Aceton wird bei 50°C mit 75,0 g (0,1924 mol) 2-Aminoethyl-β-aminopropionsäure-Na-Salz (39,5%ig in Wasser) versetzt und nach 7 min mit 1160 ml vollentsalztem Wasser dispergiert. Nach Abdestillieren des Acetons im Wasserstrahlvakuum erhält man eine sehr feinteilige Dispersion.

Daten: % COO⁻: 1,6

% Feststoff: 30

pH: 7,6

Teilchengröße: 60 nm.

40

45

50

Polymer 7

650 g (0,3824 mol) Hexandiol/Neopentylglykopolyadipat und 21 g eines auf n-Butanol gestarteten Polyoxiethylenpolyoxipropylen (80 : 20)-Polyethers vom Molekulargewicht 2150 werden bei 120°C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Nach Abkühlen auf 60°C versetzt man mit 125,6 g (0,7475 mol) 1,6-Diisocyanatohexan, erwärmt auf 100°C und rührt 90 min bei dieser Temperatur. Man kühlt auf 60°C ab und löst das Reaktionsprodukt in 530 g Aceton. Die neue 60%ige Lösung enthält 3,1 Gew.-% NCO.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen von Teilchen, die die Farbstoffe enthalten (Farbstoff-Latex) läßt man Wasser in eine Lösung der wasserunlöslichen Farbstoffe und des ionomeren Produktes in einem mit Wasser mischbaren niedrig siedenden Lösungsmittel oder Lösungsmittel/-Wasser-Gemisch unter Rühren einfließen.

Aus der sich bildenden Dispersion wird das Lösungsmittel durch Destillation oder durch andere geeignete Trennverfahren wie beispielsweise Dialyse oder Ultrafiltration abgetrennt.

Nach einer anderen Ausführungsform kann die Lösung der wasserunlöslichen Farbstoffe in einem mit Wasser mischbaren niedrig siedenden Lösungsmittel mit der Lösung eines Urethanpräpolymerisates, das noch NCO-Gruppen enthält, vereinigt werden, worauf man die Polyaddition in Gegenwart der Farbstoffe zu Ende führt. Diese Ausführungsform kann insbesondere dann mit Vorteil benutzt werden, wenn die Farbstoffe keine mit Isocyanat reagierenden Gruppen enthält.

Als mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel sind für die Herstellung der Dispersion solche geeignet, die so-

60

65

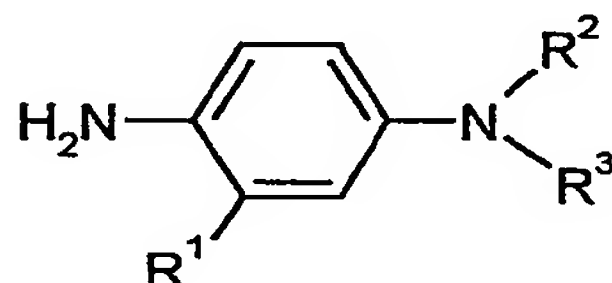
wohl die ionomeren Produkte als auch die Farbstoffe zu lösen vermögen. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan, Isopropanol, Methanol, Ethanol, Methylethylketon, Acetonitril.

Die für die Herstellung der Dispersion angewandte Menge an Farbstoff beträgt im allgemeinen 2 bis 200 Gew.-%, bezogen auf ionisch modifiziertes Polymer. Bevorzugt werden Gewichtsverhältnisse von Farbstoff zu Polymer von 1 : 20 bis 1 : 1.

Diese Verfahrensweise erlaubt es Dispersionen von Farbstoffen mit einer Teilchengröße von unter 150 nm herzustellen. Vorzugsweise liegt die durchschnittliche Teilchengröße (Durchmesser) im Bereich von 10–100 nm. Demgegenüber sind die Teilchen von Dispersionen, die unter Verwendung üblicher Ölbildner hergestellt werden, deutlich größer.

Für das Beladungsverfahren geeignete wasserunlösliche Farbstoffe sind z. B. aus RD 30 887 (1989) EP 0 495 406, US 5 362 882, EP 465 124 bekannt. Besonders vorteilhaft sind die in fotografischen Materialien aus Farbkupplern und Entwicklern durch Oxidation erzeugten Farbstoffe. Farbkuppler sind bekannt aus RD 37 254, Teil 4 (1995) S. 288, RD 37 038, Teil 11 (1995), S. 80 und RD 38 957, Teil X, B (1996), S. 616.

Als Entwickler eignen sich insbesondere p-Phenylendiaminderivate. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel



R ¹	R ²	R ³
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ -NH-SO ₂ CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCH ₃
H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₈ -SO ₃ H

Außerdem können die Latices zusätzlich zum Farbstoff auch noch mit geeigneten Lichtstabilisatoren und/oder Antioxidationsmittel beladen werden, was die Stabilität des erzeugten Bildes weiter erhöht.

Geeignete Stabilisatoren sind o-, m- und p-Dihydroxybenzole, Hydroxychromane, 5-Hydroxycumarane, Spirochromane, Spiroindane, p-Alkoxyphenole, sterisch gehinderte Phenole, Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole, Aminophenole, Aminoaniline, sterisch gehinderte Amine, Derivate mit veresterten oder veretherten phenolischen Hydroxylgruppen bzw. Derivate mit acylierten oder alkylierten aromatischen Aminogruppen, Metallkomplexe. Detaillierte Beschreibungen sind enthalten in RD 307 105 (1989) Kap. VII, EP 246 766, 273 712, 304 067, 471 341, 524 540, 544 316, 544 317, 545 305, 585 679, 586 343, DE 42 09 346, 43 20 444, 43 23 477 sowie US 5 294 530, 5 278 039.

Die Farbstoff-Latices können weiterhin mit oberflächenaktiven Verbindungen versetzt werden.

Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen, z. B. Saponin, finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nichtionische Tenside, z. B. Alkylenoxidverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolyverbindungen, kationische Tenside, z. B. höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, z. B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, eine Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside, z. B. Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

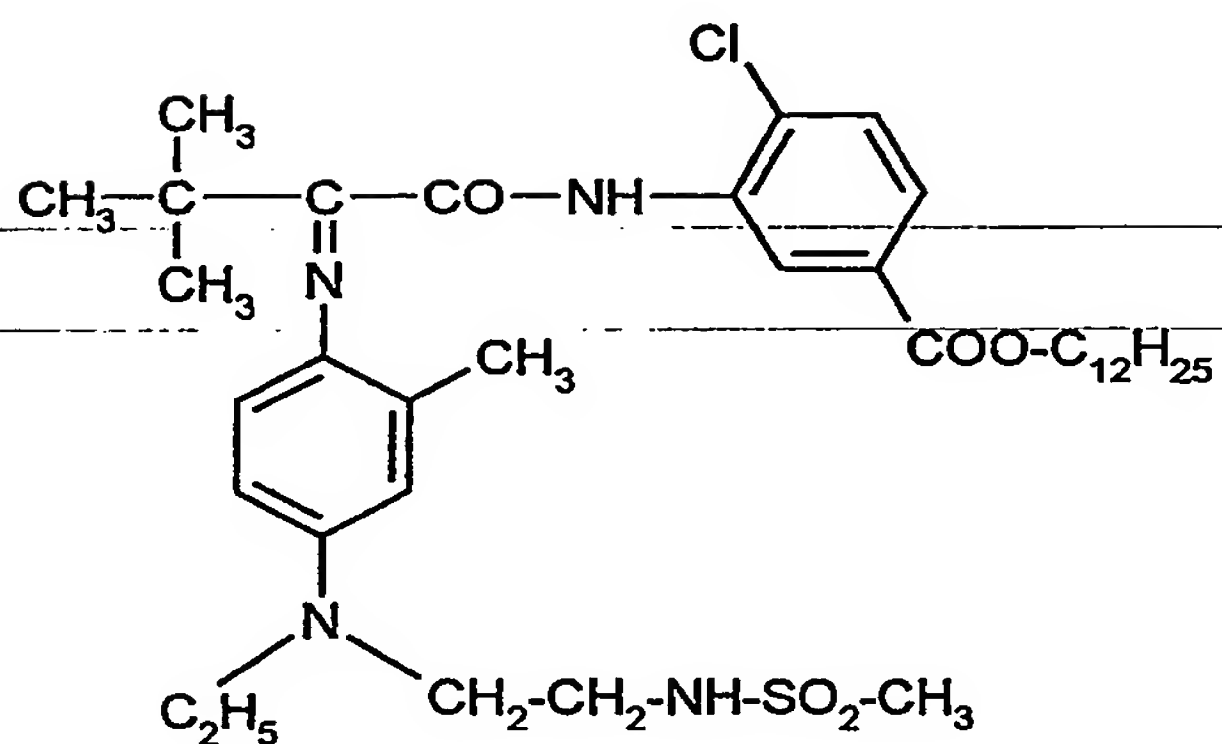
Weitere oberflächenaktive Verbindungen sind in RD 308 119 (1989) sowie in EP 314 425, 362 990, 549 496, US 4 839 262, 4 847 186, 4 916 054, 5 221 603, WO 90/12 782 und WO 92/15 554 beschrieben.

Vorzugsweise werden anionische und nichtionische oberflächenaktive Verbindungen, besonders bevorzugt nichtionische Verbindungen eingesetzt.

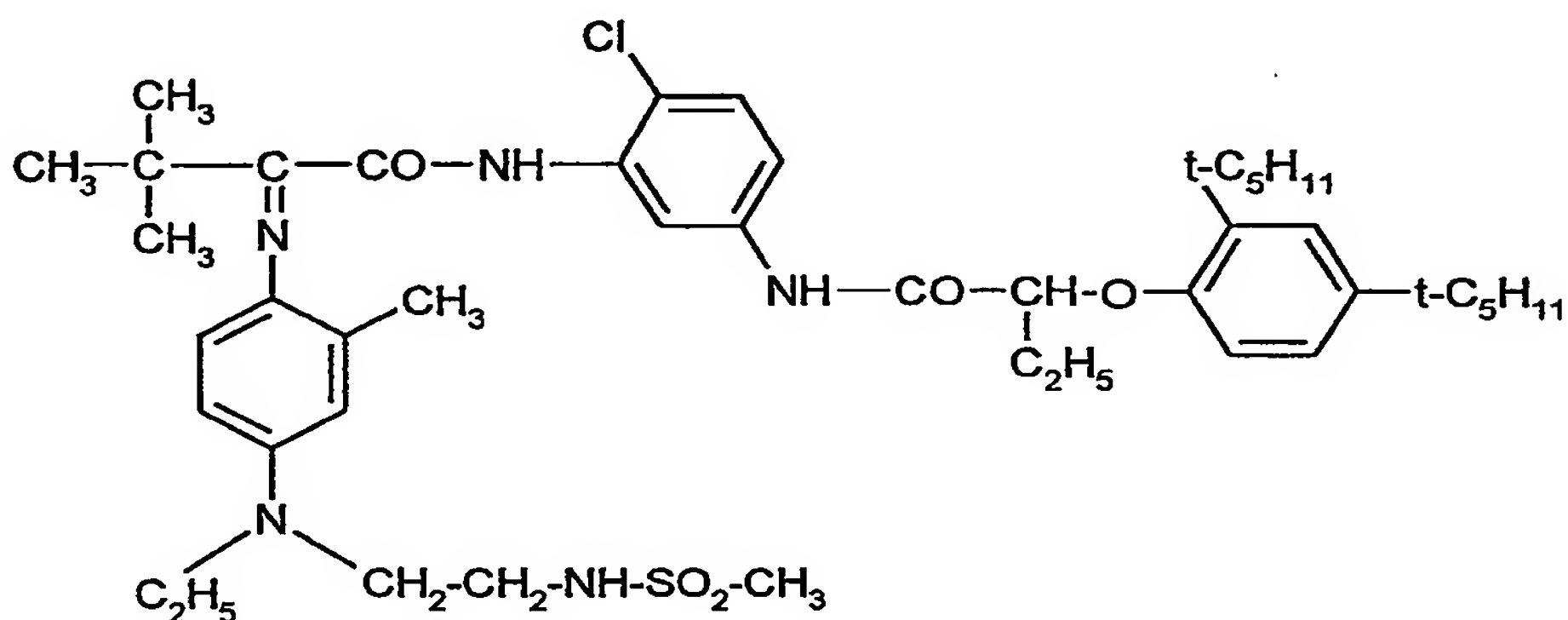
Beispiele für Farbstoffe sind

Y = Gelbfarbstoffe; M = Purpurfarbstoffe; C = Blaugrünfarbstoffe)

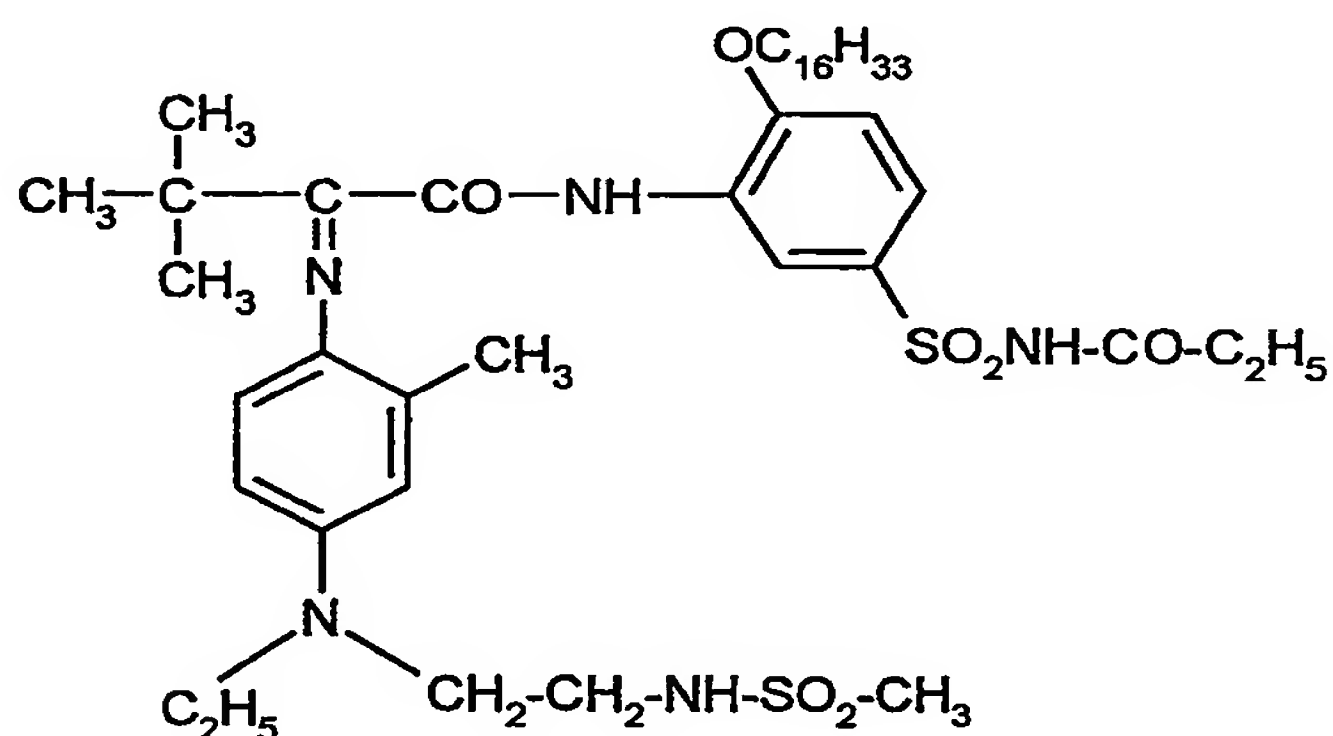
Y-1



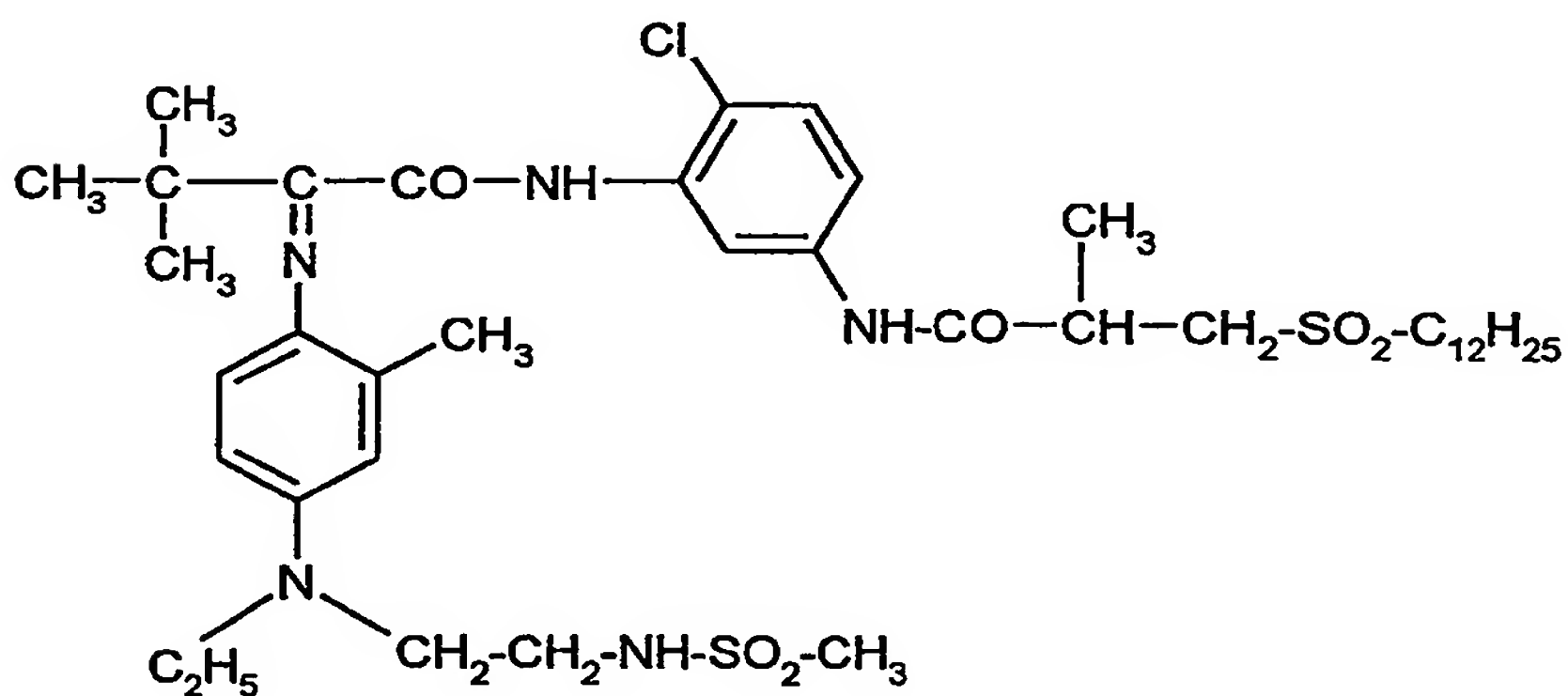
Y-2



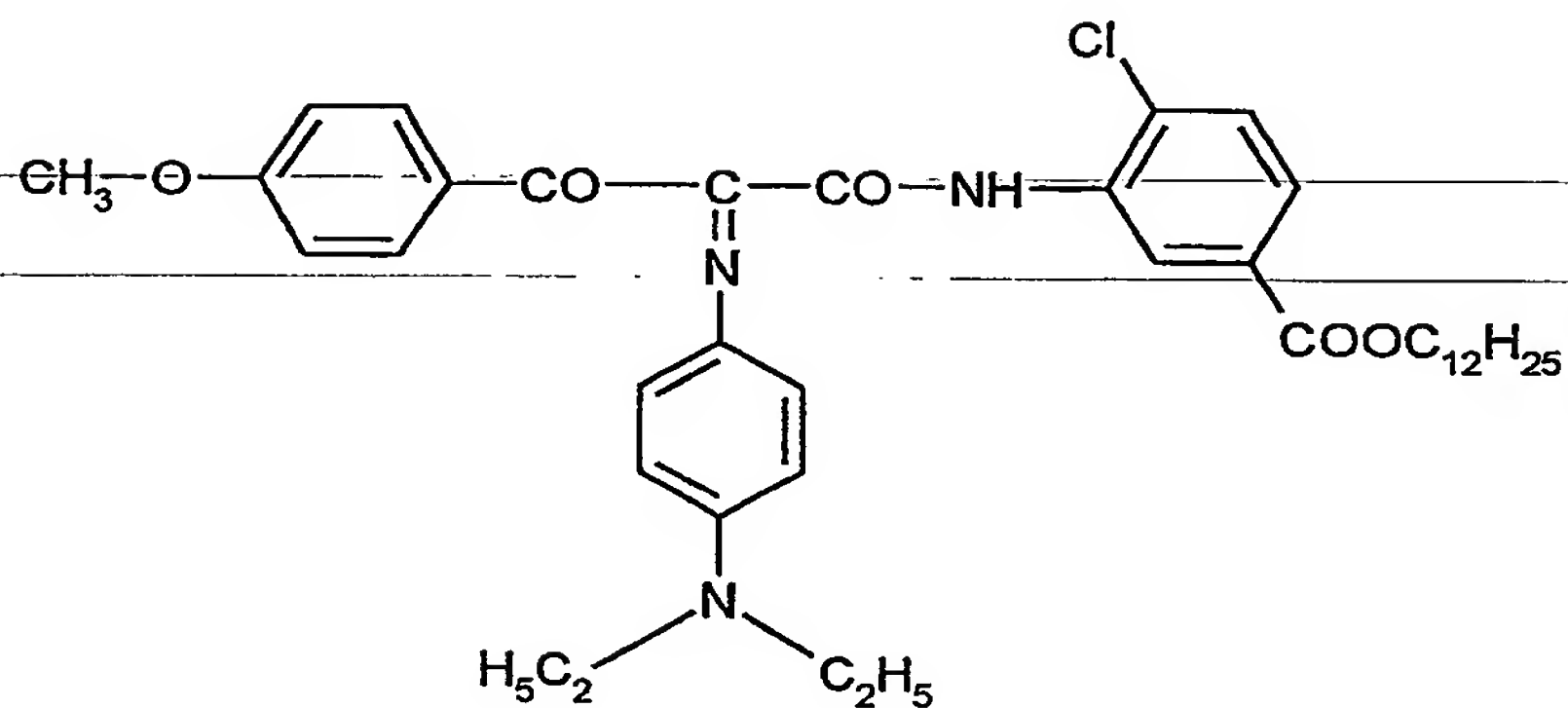
Y-3



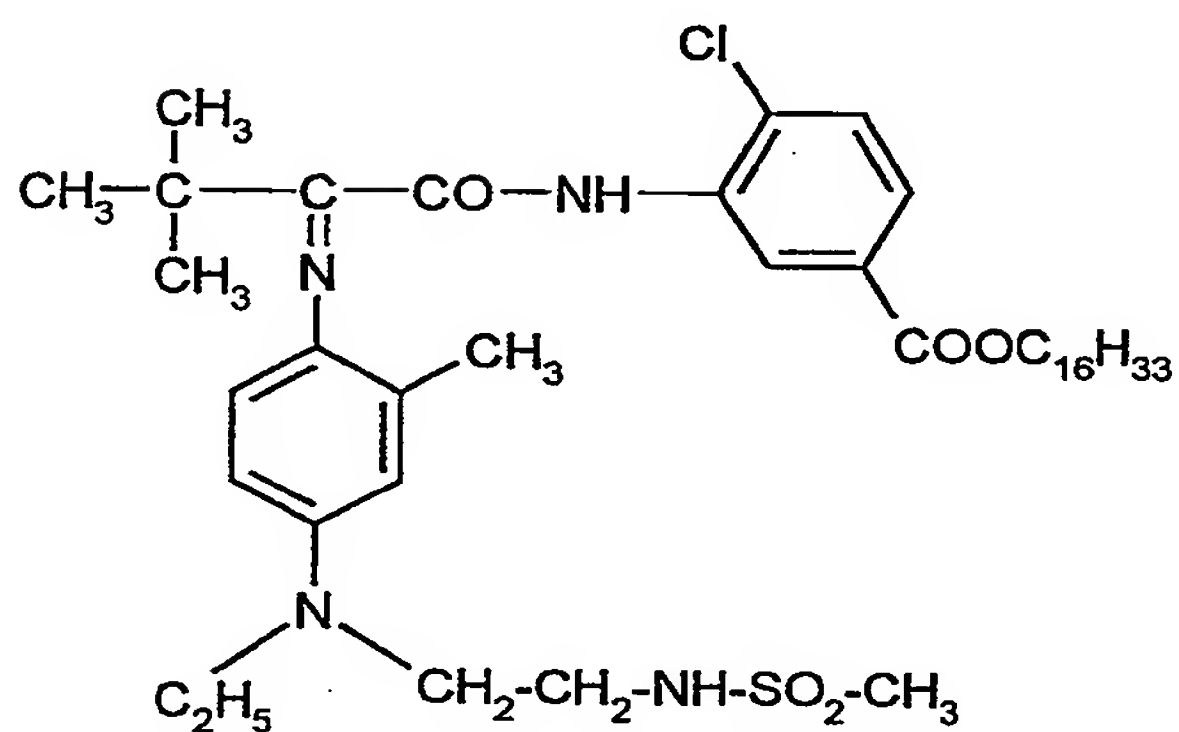
Y-4



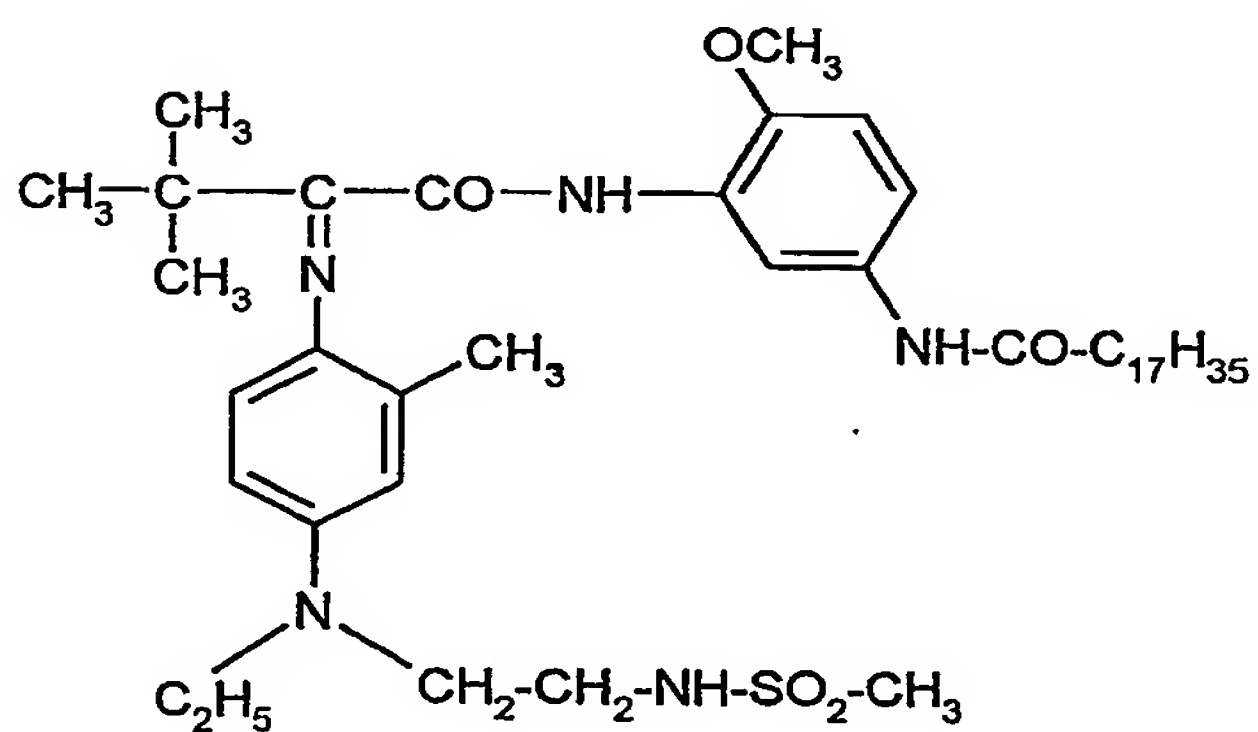
Y-5



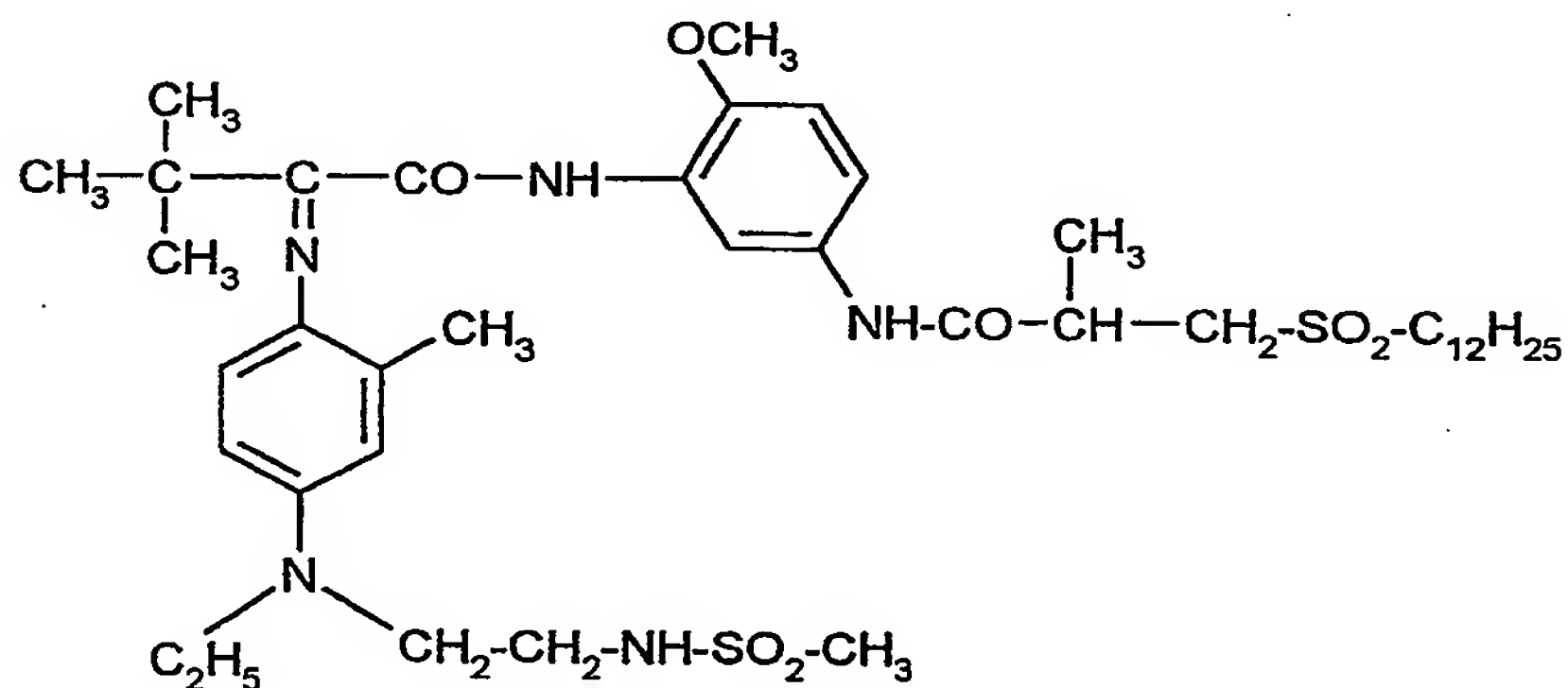
Y-6



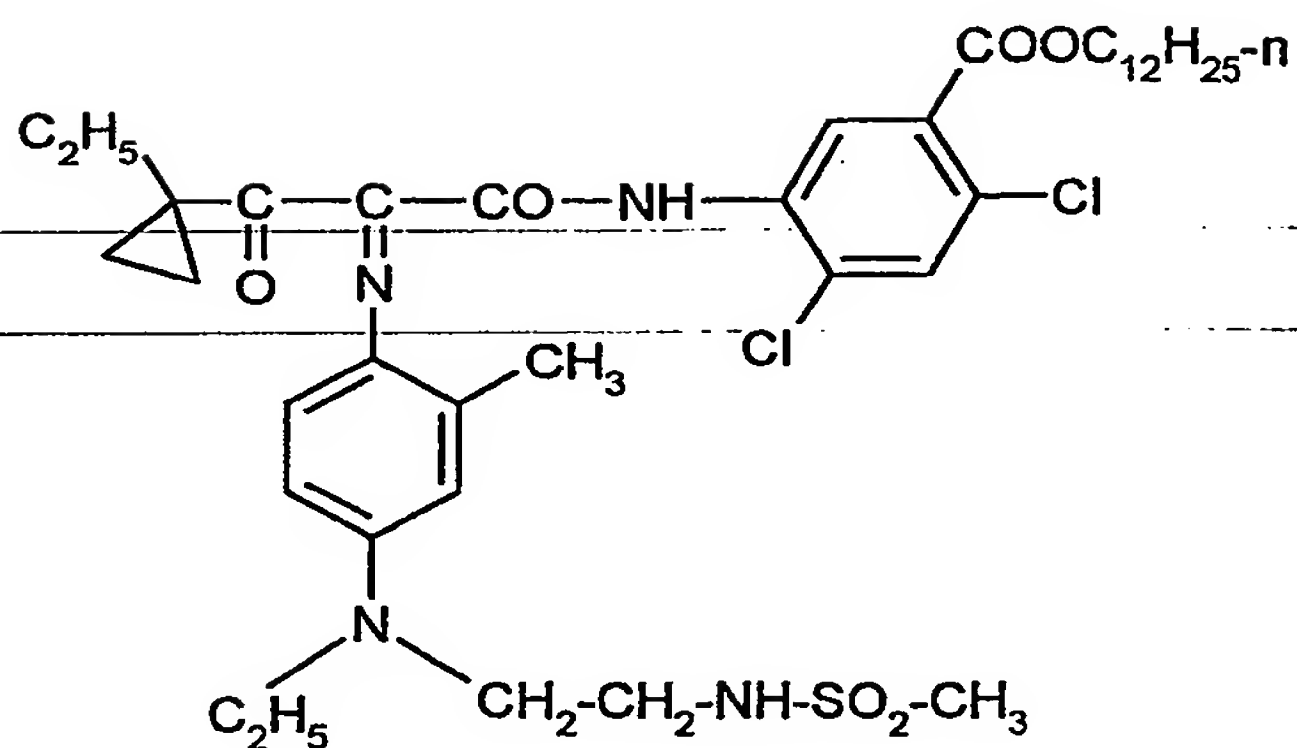
Y-7



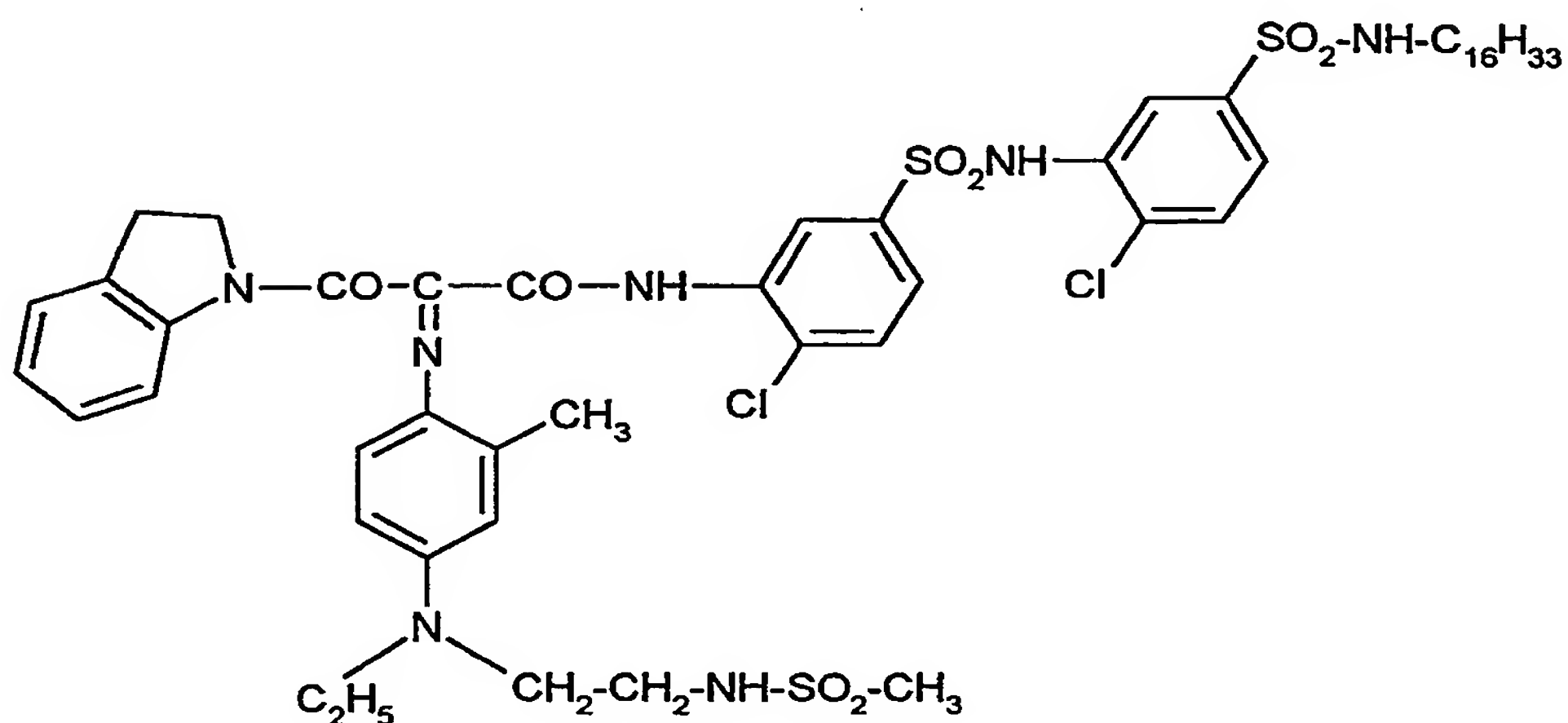
Y-8



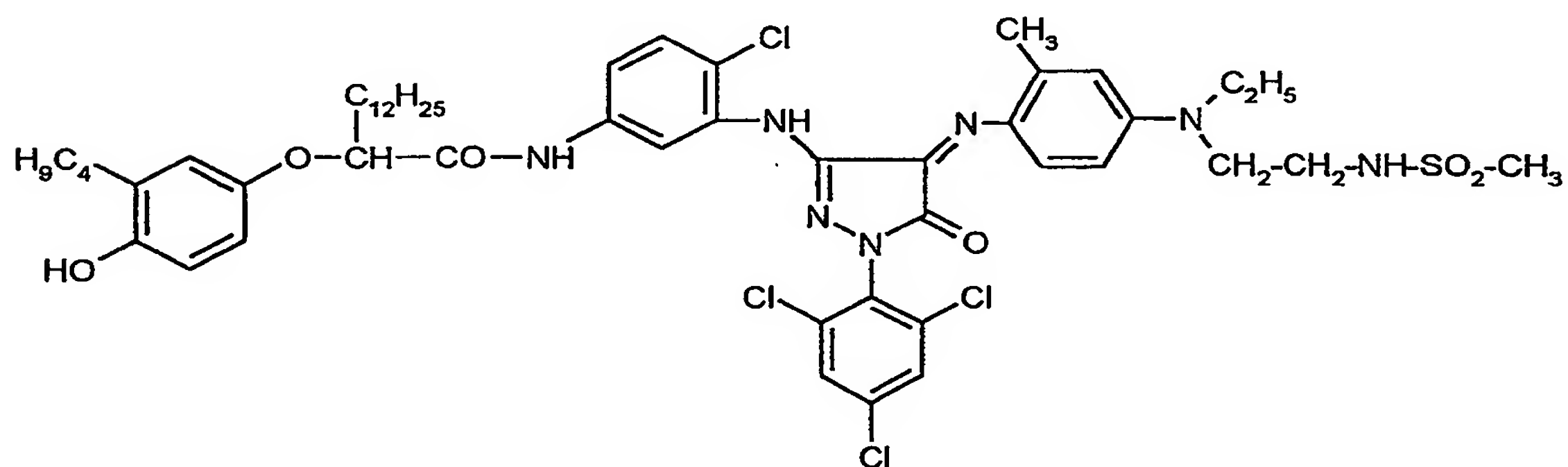
Y-9



Y-10



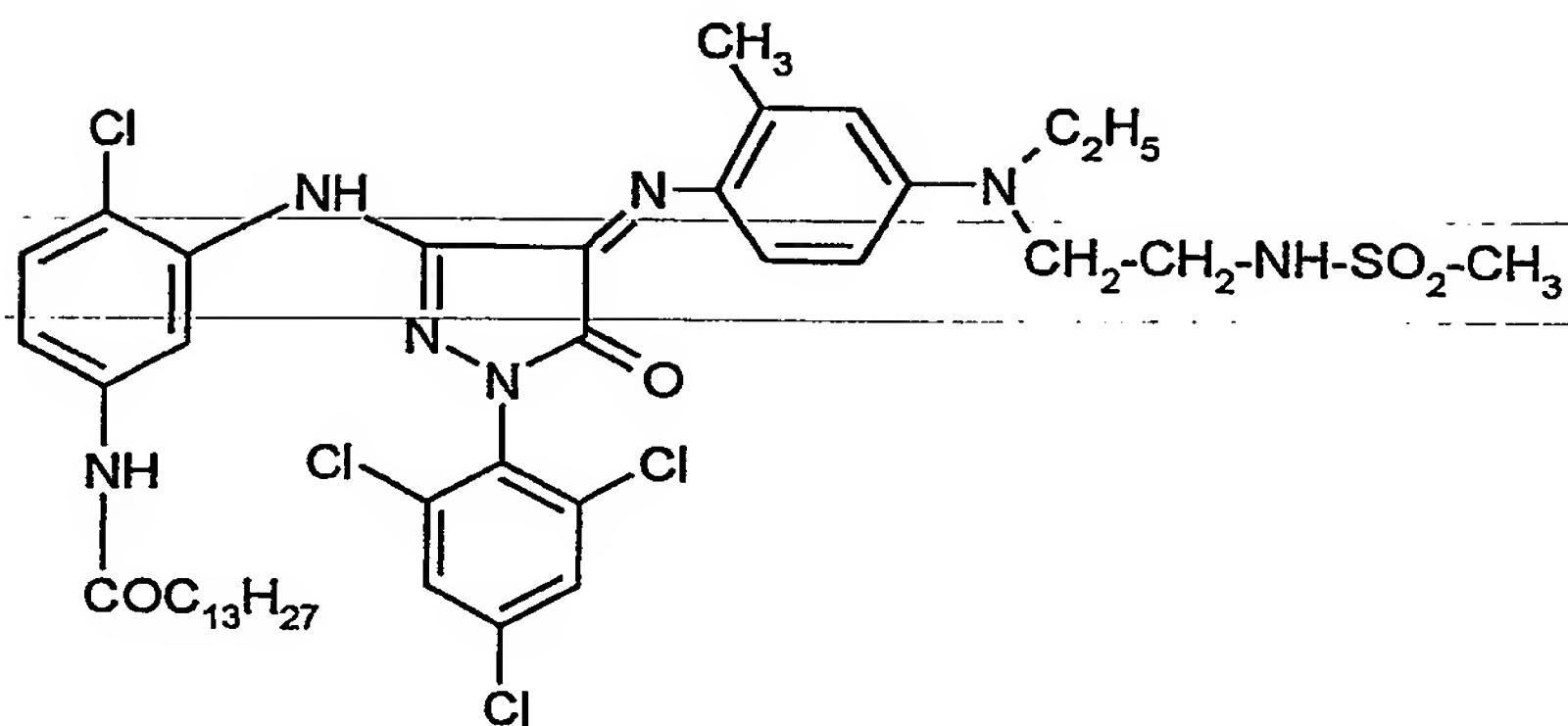
M-1



5

10 M-2

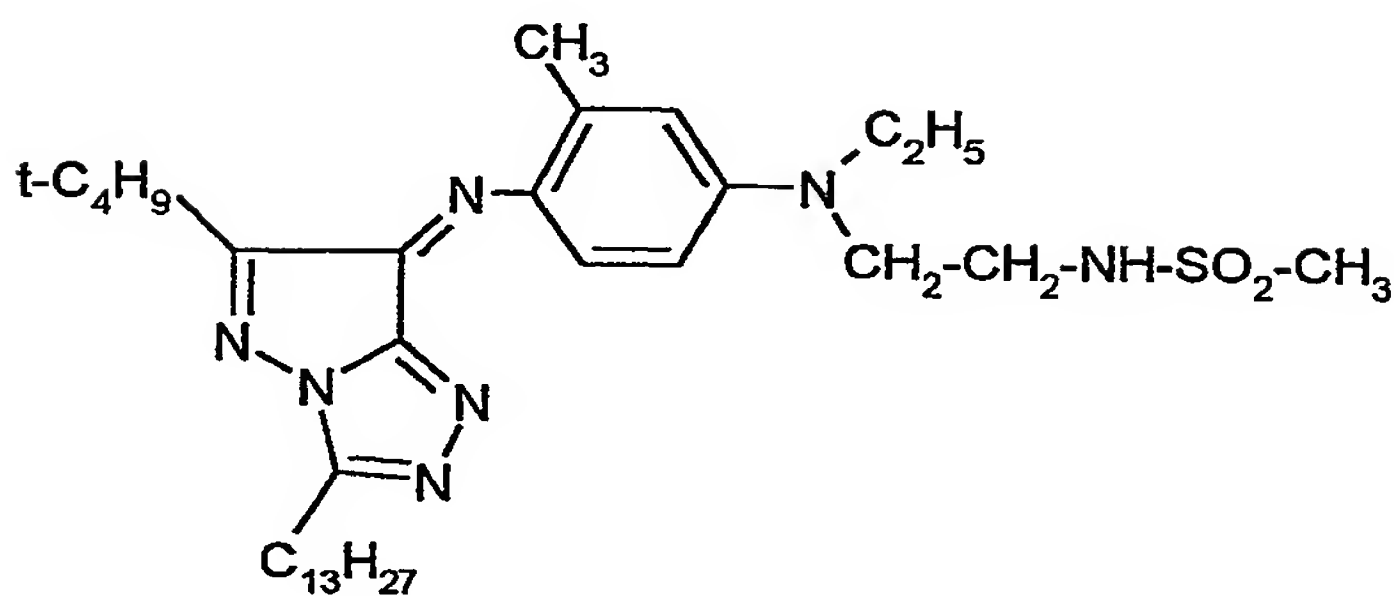
15



20

25 M-3

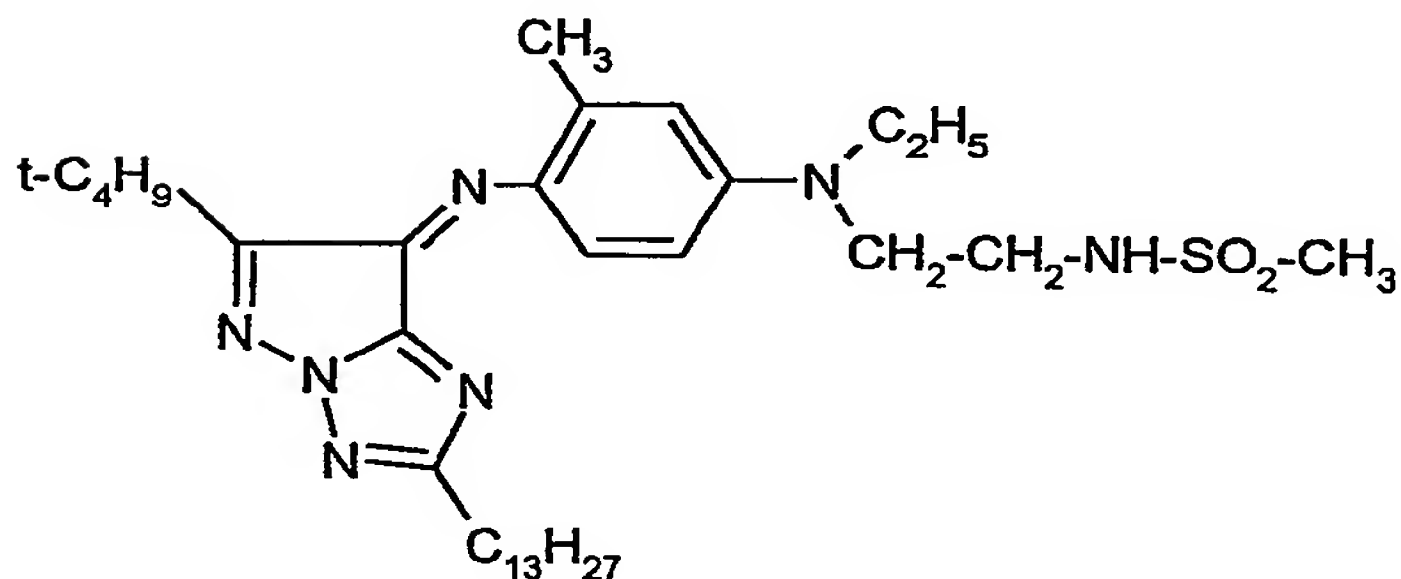
30



35

40 M-4

45

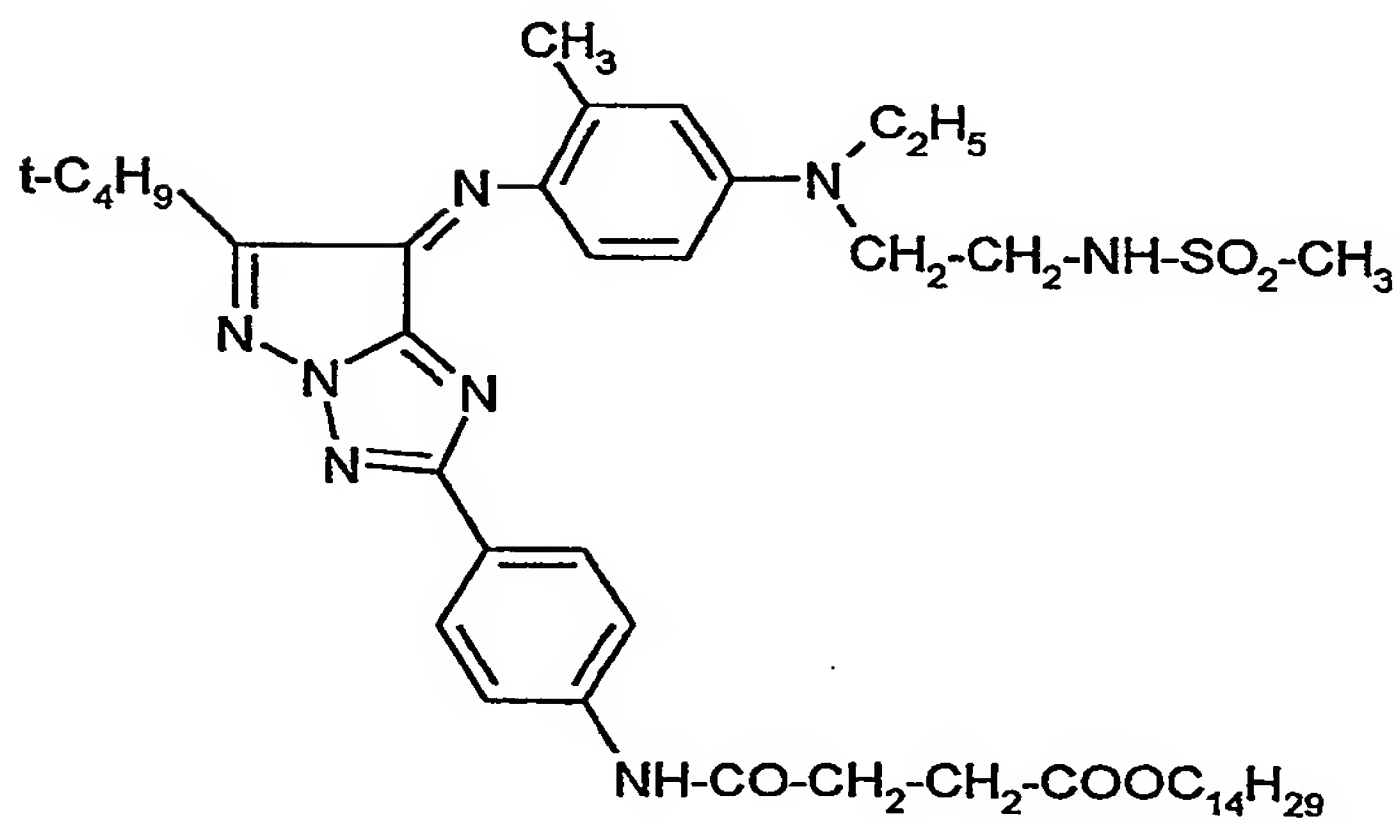


50

55

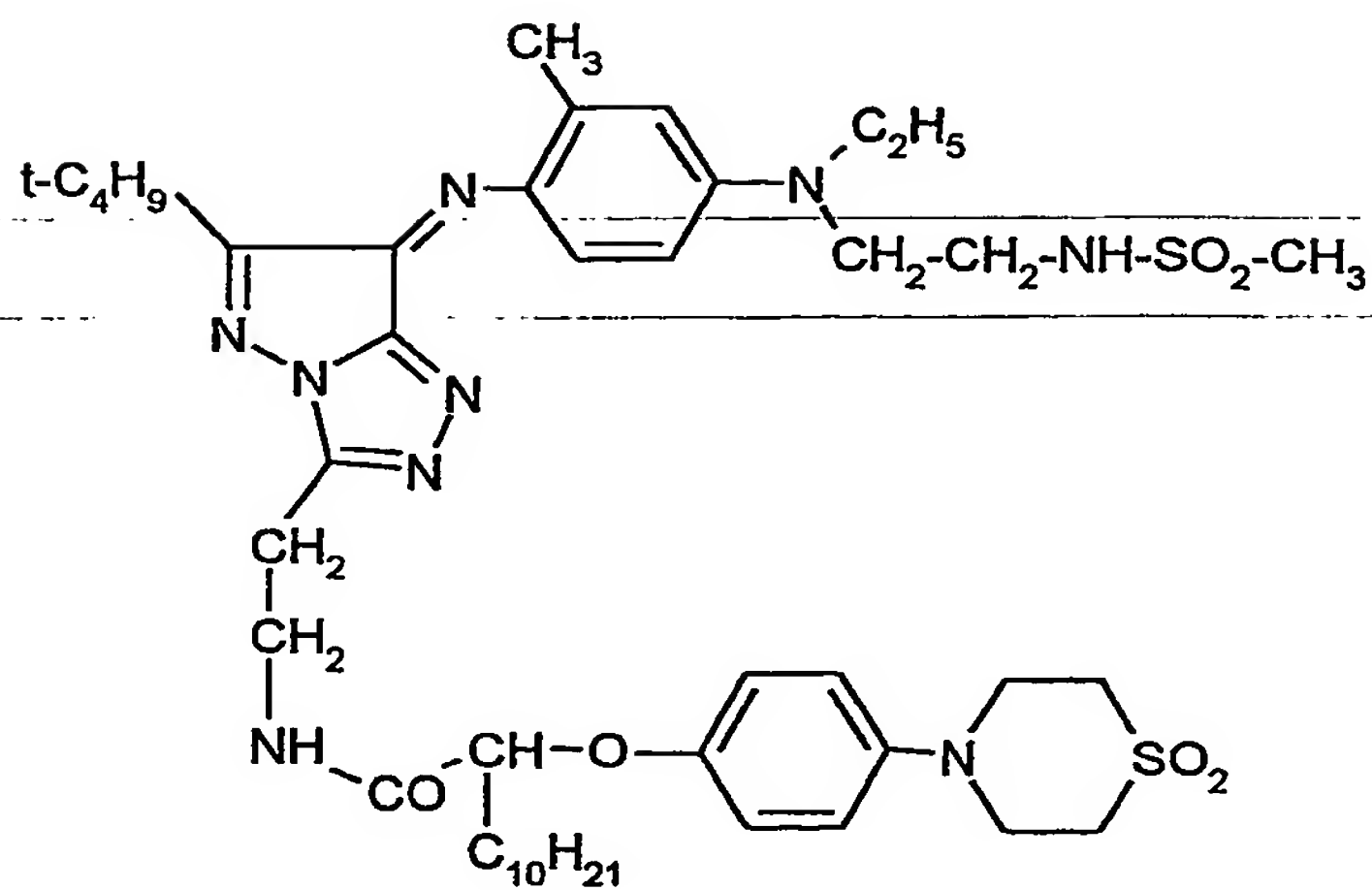
M-5

60

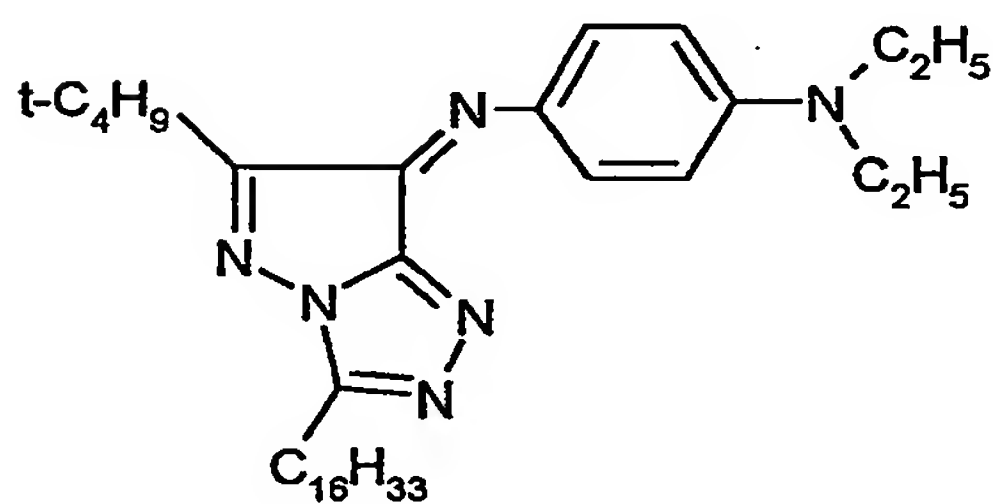


65

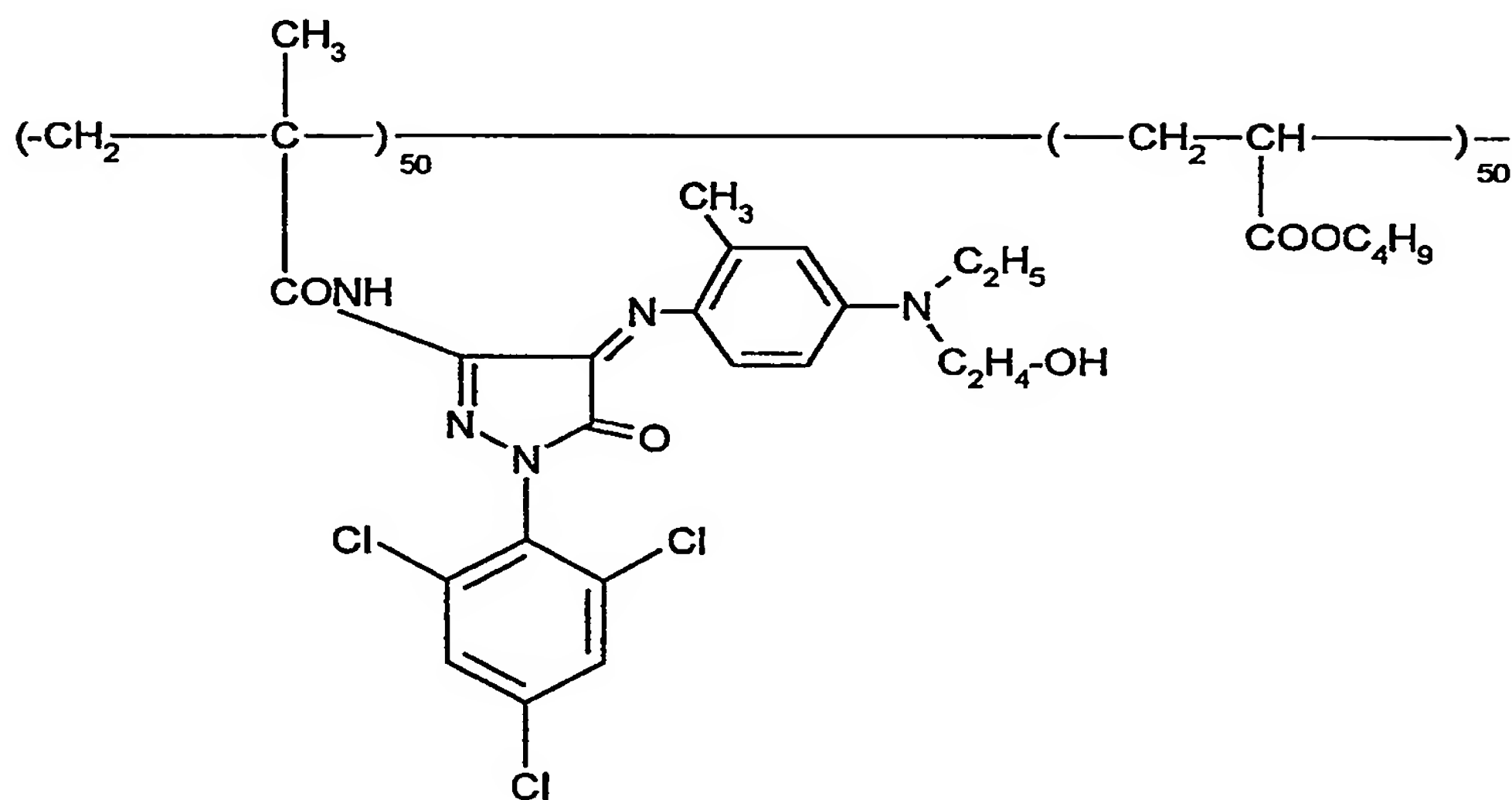
M-6



M-7



M-8



5

10

15

20

25

30

35

40

45

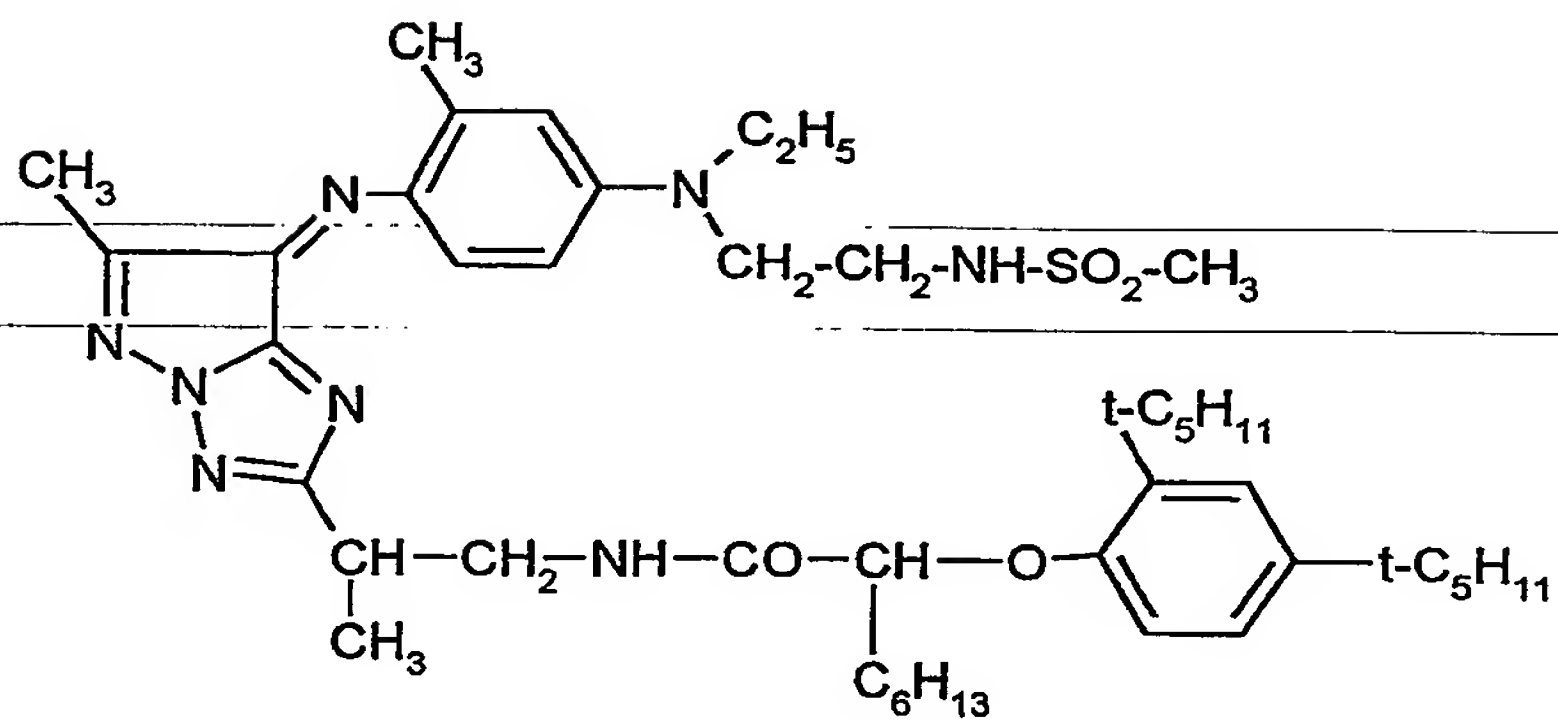
50

55

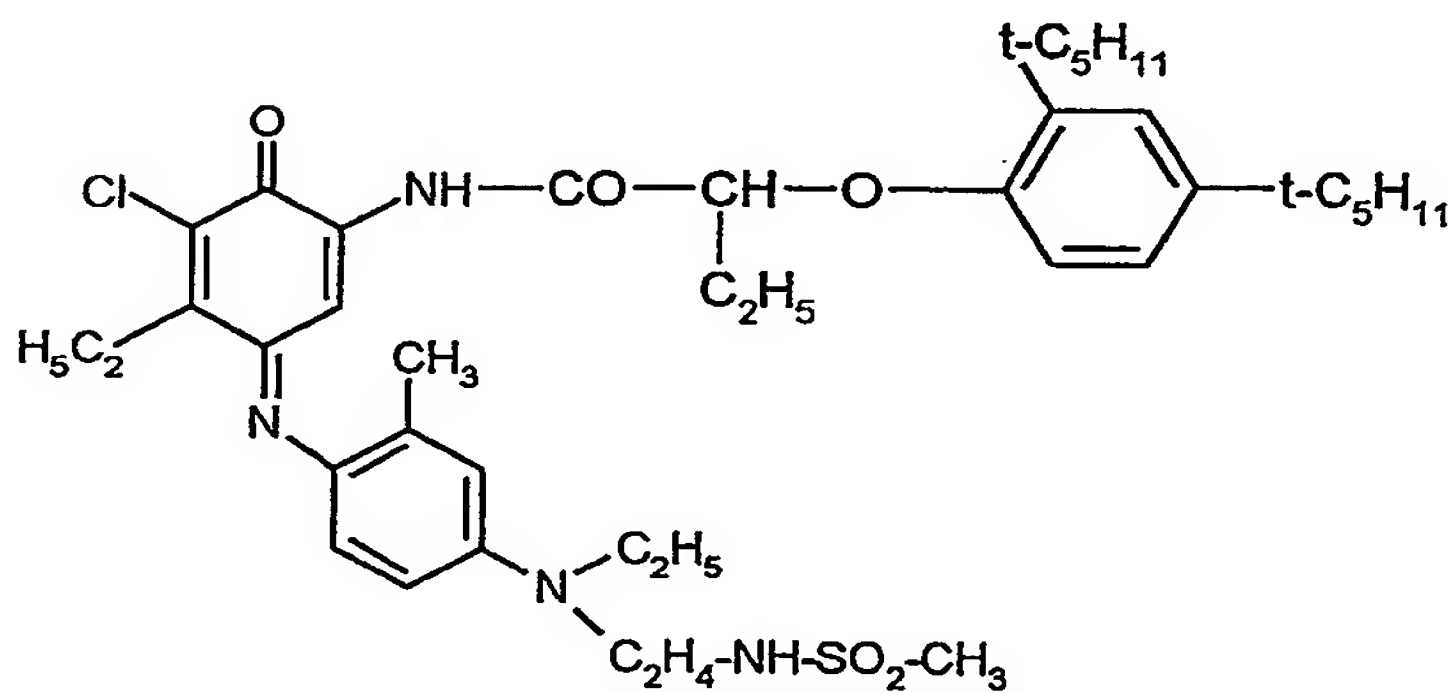
60

65

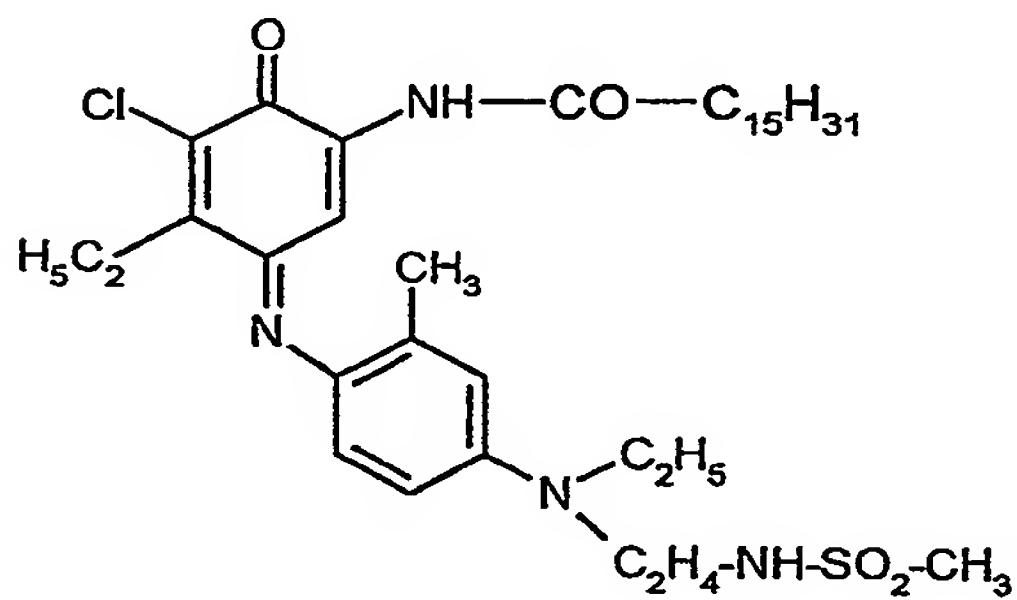
M-9



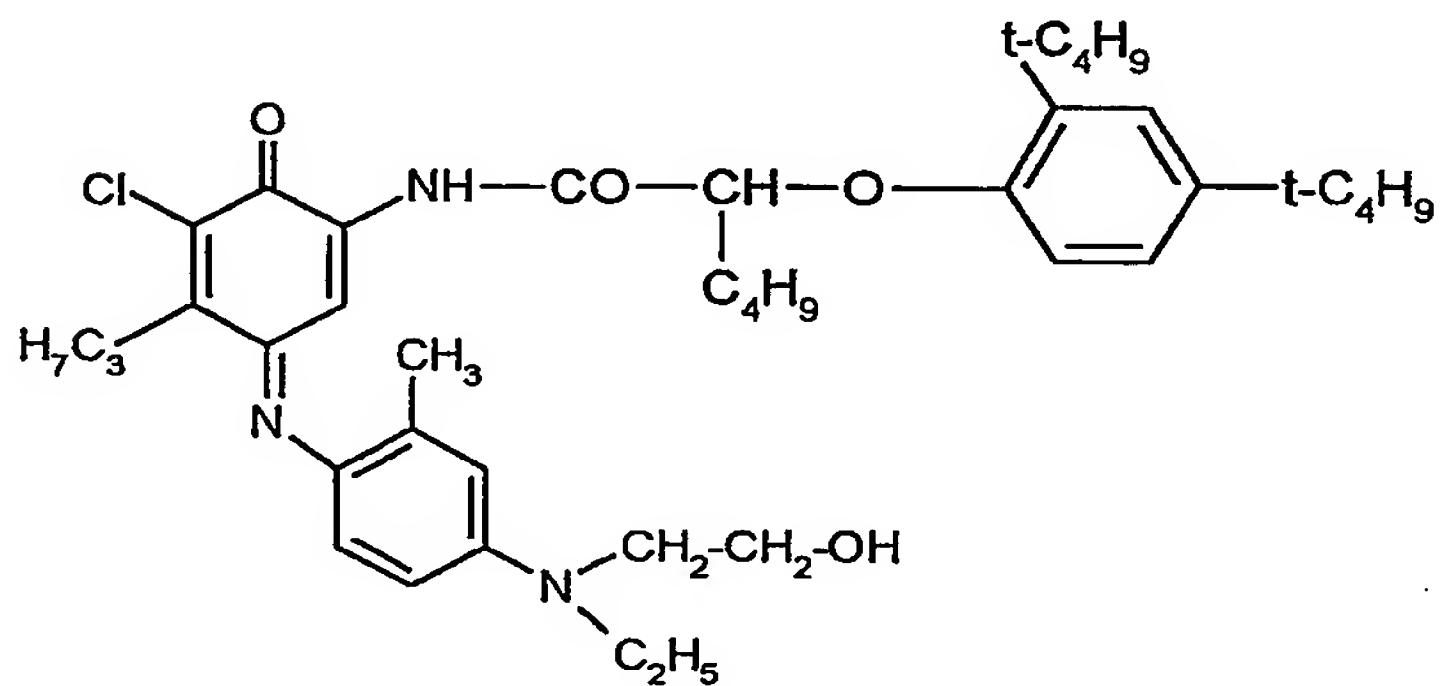
C-1

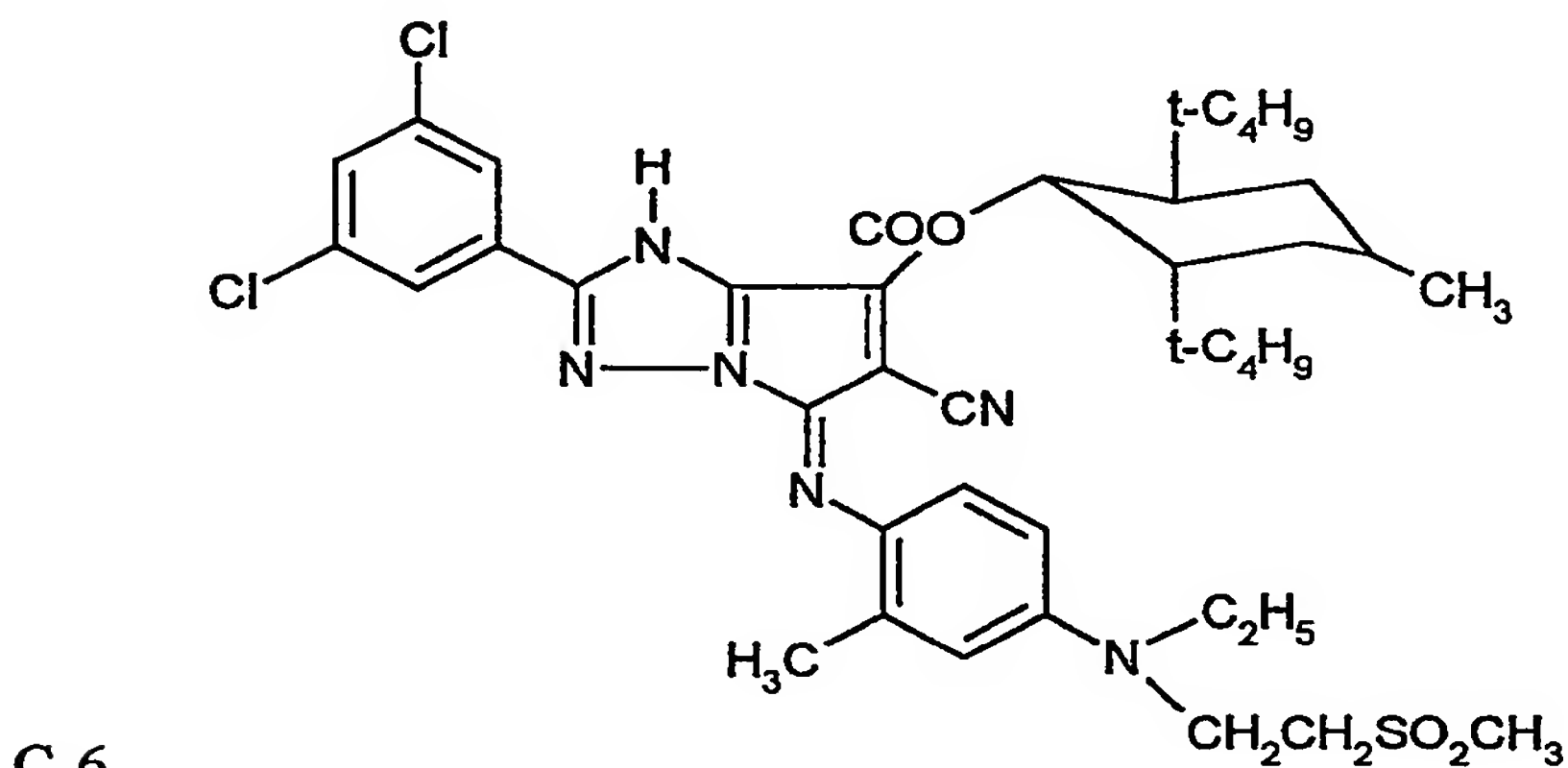
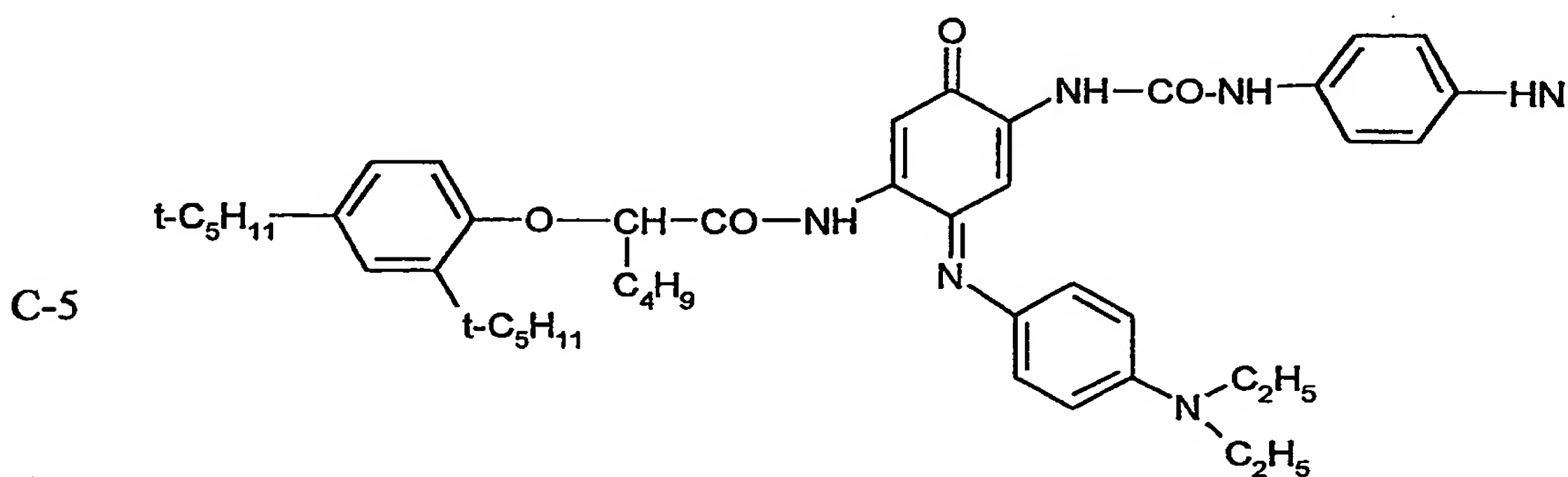
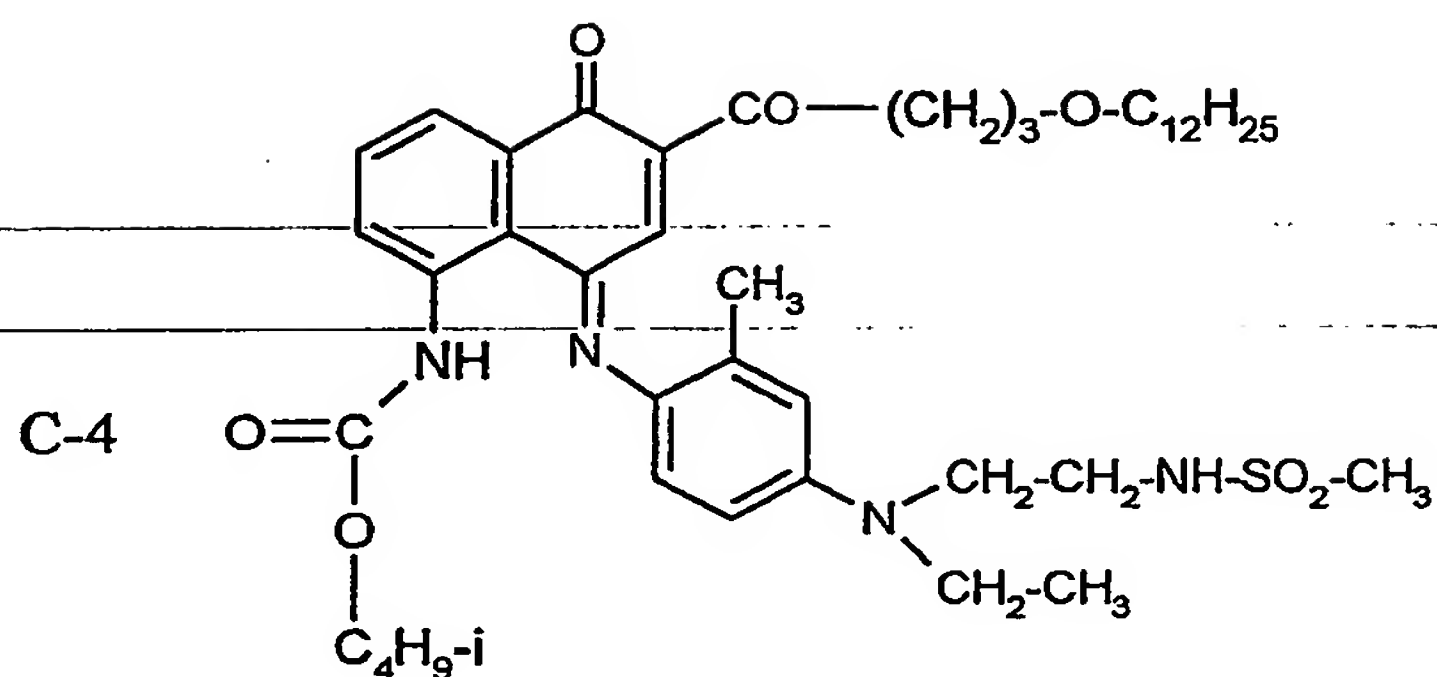


C-2



C-3





Die Tinten können hochsiedende wasserunlösliche Lösungsmittel enthalten. Die hochsiedenden Lösungsmittel werden in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtinte, eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein Bereich von 0,1–30 Gew.-%. Beispiele für hochsiedende Lösungsmittel sind Phthalsäureester wie Dibutylphthalat, Dinonylphthalat, Diethylhexylphthalat, Phosphorsäureester wie Tricresylphosphat, Adipinsäureester wie Adipinsäuredioctylester, Glycole, Diglycole, Triglycole, auch teilweise verethert, 2-Pyrrolidinon, 2- oder mehrwertige hochsiedende Alkohole sowie andere, über 140°C siedende und vollständig mit Wasser mischbare Lösungsmittel. Die nach dem Beladungsverfahren hergestellten Farbstoff-Polymer-Dispersionen weisen Teilchengrößen von 10 bis 2000 nm, vorzugsweise 30 bis 300 nm auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Farbstoff-Polymer-Dispersion außer mit Farbstoff beladenen ionisch modifizierten Polymeren eine Polymerdispersion oder einen Polymerlatex als Bindemittel.

Herstellung der Farbstoff-Latices

Farbstoff-Latex FL-1

72,7 g Polymer P-6 wurden mit 550 g Aceton versetzt, auf 50°C erwärmt und mit einer Lösung aus 5,45 g Farbstoff Y-1 in 80 g Aceton gelöst versetzt. Nach 15 Minuten wurden 220 g Wasser zugetropft und das Aceton wurde im Vakuum abdestilliert. Anschließend wird der beladende Latex durch Ultrafiltration gereinigt und auf den angegebenen Feststoffgehalt aufkonzentriert. Es wurde ein Farbstoff-Latex mit folgenden Daten erhalten:

DE 198 04 123 A 1

Feststoffgehalt: 20%
mittlere Teilchengröße: 95 nm
Ionomer/Farbstoffverhältnis: 4 : 1
pH: 7,0

5

Farbstoff-Latex FL-2

36,4 g Polymer P-6 wurden mit 220 g Aceton auf 50°C erwärmt und mit einer Lösung aus 1,37 g Farbstoff M-3 und 0,137 g Dibutylphthalat in 50 g Aceton verrührt. Dann wurden 100 g Wasser zugegeben und das Aceton im Vakuum abdestilliert. Anschließend wird der beladende Latex durch Ultrafiltration gereinigt und auf den angegebenen Feststoffgehalt aufkonzentriert. Es wurde ein Farbstoff-Latex mit folgenden Daten erhalten:

10 Feststoffgehalt: 20,5%
mittlere Teilchengröße: 82 nm
Ionomer/Farbstoffverhältnis: 8 : 1
15 pH: 7,0.

In analoger Weise wurden weitere Farbstoff-Latices FL-3 bis FL-16 hergestellt (Tabelle 1).

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

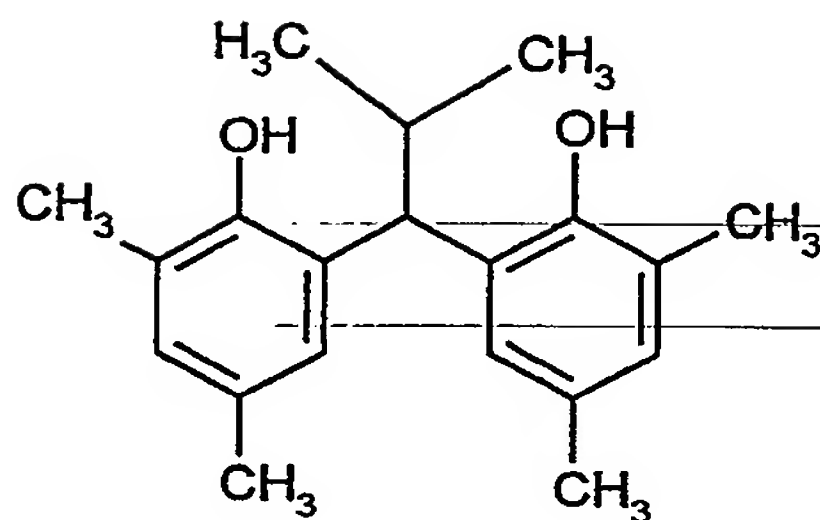
Tabelle 1

Farbstoff-Latex	Farbstoff	Ionomer	Ionomer/Farbstoff-Verhältnis	Zusatz	Gew.-% ¹⁾	Teilchengröße/nm	Feststoff %
FL-3	Y-2	P-4	3:1	ST-1	70	84	19,8
FL-4	Y-6	P-4	3:1	TKP	30	98	21,3
FL-5	Y-3	P-5	6:1	ST-2	60	110	20,4
FL-6	Y-5	P-5	3:1	DBP	20	76	20,1
FL-7	M-1	P-6	4:1	ST-3	40	62	21,8
FL-8	M-4	P-6	4:1	DBP	20	85	20,7
FL-9	M-6	P-6	3:1	ST-4	30	91	19,3
FL-10	M-7	P-6	8:1	DBP	20	63	19,9
FL-11	M-5	P-2	2:1	TKP	10	74	20,5
FL-12	M-3	P-2	4:1	ST-5	30	80	20,7
FL-13	M-3	P-6	6:1	ST-4/ST-5	30/80	85	20,1
FL-14	C-1	P-6	3:1	ST-5	30	124	21,5
FL-15	C-2	P-6	4:1	DBP	20	68	20,0
FL-16	C-5	P-6	6:1	-	-	87	19,8

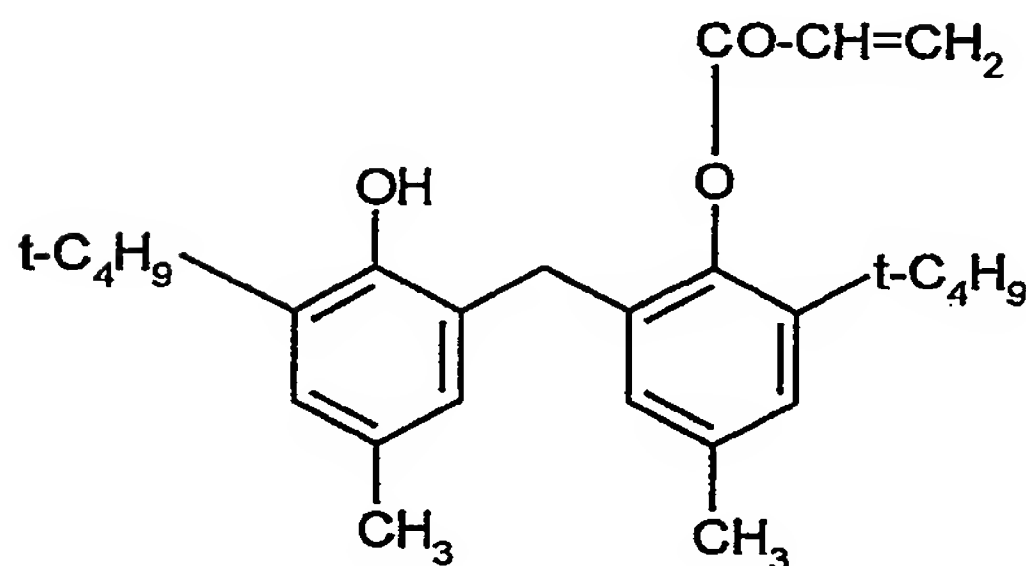
1) bezogen auf Farbstoff

In den Farbstofflatexes verwendete Stabilisatoren und Lösungsmittel

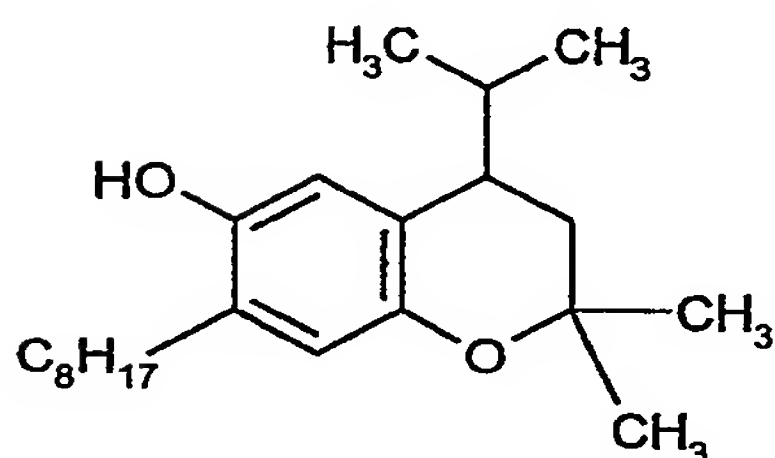
ST-1



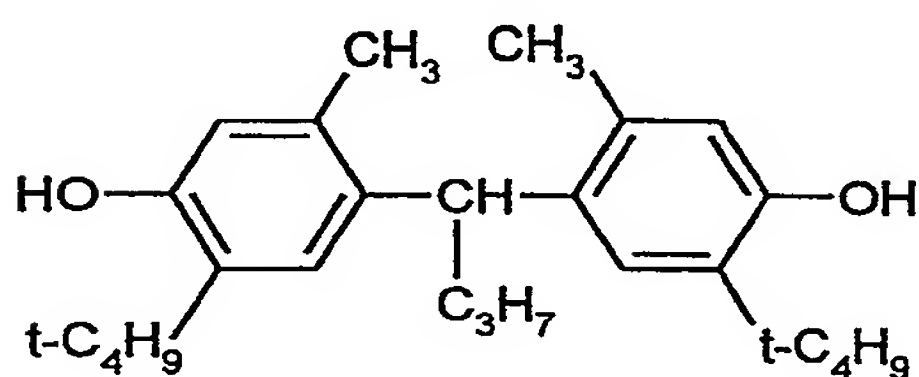
ST-2



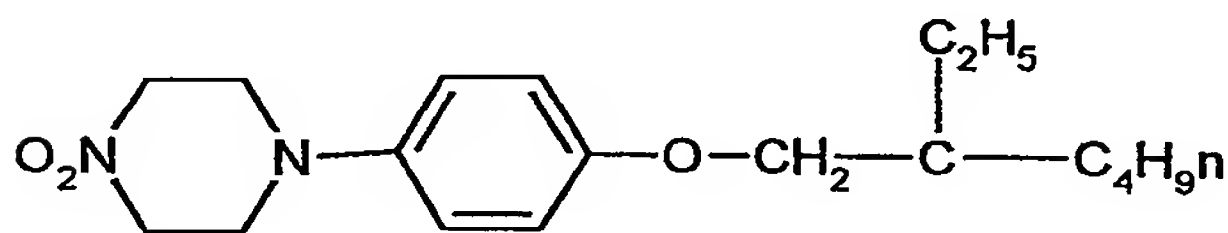
ST-3



ST-4



ST-5



TKP Trikresylphosphat
DBP Dibutylphthalat

Beispiele

Beispiel 1

Zu 100 ml der Farbstofflösung FL-1 werden nacheinander 38,5 ml Diethylenglykol, 1,2 ml Glykolmonomethylether, 1 g 20 gew.-%iges wäßriges, nichtionisches Nonylenoxypolyglycidol und 60,3 ml entmineralisiertes Wasser gegeben. Es wird 10 min im Ultraschallbad gerührt, zentrifugiert und durch ein Mikrofilter mit 0,45 µm Porenweite filtriert. Man erhält eine gebrauchsfertige, gelbe Tinte.

Beispiel 2

Zu 100 ml der Farbstofflösung FL-2 werden nacheinander 40,2 ml Diethylenglykol, 0,9 ml Glykolmonomethylether, 1 g 20 gew.-%iges wäßriges, nichtionisches Nonylenoxypolyglycidol und 62,9 ml entmineralisiertes Wasser gegeben. Es wird 10 min im Ultraschallbad gerührt, zentrifugiert und durch ein Mikrofilter mit 0,45 µm Porenweite filtriert. Man erhält eine gebrauchsfertige, purpurfarbene Tinte. 5

Beispiel 3

Zu 100 ml der Farbstofflösung FL-15 werden nacheinander 37,6 ml Diethylenglykol, 1,5 ml Glykolmonomethylether, 1 g 20 gew.-%ige wäßriges, nichtionisches Nonylenoxypolyglycidol und 61,9 ml entmineralisiertem Wasser gegeben. Es wird 10 min im Ultraschallbad gerührt, zentrifugiert und durch ein Mikrofilter mit 0,45 µm Porenweite filtriert. Man erhält eine gebrauchsfertige, blaugüne Tinte. 10

Beispiel 4

Unter kräftigem Rühren werden 50,4 ml FL-1, 14,8 ml FL-2 und 34,8 ml FL-15 vermischt und nacheinander mit 38,4 ml Diethylenglykol, 1,3 ml Glykolmonomethylether, sowie 60,3 ml entmineralisiertem Wasser versetzt. Es wird 10 min im Ultraschallbad gerührt und an einer Probe auf einen evtl. Farbstich geprüft. Danach wird zentrifugiert und durch einen Mikrofilter mit 0,45 µm Porenweite filtriert. Man erhält eine gebrauchsfertige, schwarze Tinte. 15 20

Beispiel 5

Wie Beispiel 4, aber es werden 50,9 ml FL-3, 15,1 ml FL-12 sowie 34,0 ml FL-14 eingesetzt. 25

Prüfungen

Die Tinten werden jeweils in eine Epson-Stylus-500-Farbpatrone eingefüllt. Es wird mit einer Auflösung von 360 dpi auf Normalpapier 80 g/cm² gedruckt. Das Testbild enthält jeweils 10×50 mm² große Farbfelder in 10, 25, 50 und 100%iger Farbdichte. 30

Wasserfestigkeit

Wird durch Eintauchen des 1/4 h getrockneten Testbildes in entmineralisiertes Wasser von 25°C für eine Zeit von 0,2, 1, 5, 10 bzw. 60 min und Beurteilung des Verlaufs der Farben bewertet. Bemerkungen: K: Kein sichtbares Verlaufen L: leichte Ränder um die Farbfelder, S: starkes Verlaufen der Farben. Kontrolle E: gemischtes Grau aus jeweils 30% der Farbtinten des Epson Stylus 500 (Dateiwerte). 35

Zeit	Besp. 1	2	3	4	5	E (Kontrolle)	
0,2 min	K	K	K	K	K	L	40
1 min	K	K	K	K	K	S	45
5 min	K	K	K	K	K	S	
10 min	K	K	K	K	K	S	
60 min	K	K	K	K	L	S	50

Zusätzlich wurde die Feuchtigkeitsbeständigkeit durch 3-tägige Lagerung der Testbilder bei 40°C/95% r.F. geprüft. Dabei trat bei den Beispielen 1 bis 5 keine Veränderung auf. Die Kontrolle E zeigte deutliche Farbsäume an allen Farbfeldern. 55

Trocknung

Die gedruckten Testbilder werden nach 0, 2 und 5 min mit einem weißen Blatt Normalpapier belegt, über das dann eine Gummiwalze mit 4 kg/cm² gerollt wird. Beurteilt wird der Farbübertrag auf das aufgelegte Blatt. Kontrolle E wie oben. Bewertung: K: kein Farbübertrag L: leichter Farbübertrag S_x: starker Farbübertrag in Farbe x. 60

Zeit	Besp. 1	2	3	4	5	E (Kontrolle)
------	---------	---	---	---	---	---------------

5	0 min	K	K	K	K	L	S _{alle}
	2 min	K	K	K	K	K	S _{alle}
10	5 min	K	K	K	K	K	S _{gelb}

Lichtechtheit

15

Die Testbilder werden mit $14,4 \cdot 10^6$ luxh im 10/10 sec hell/dunkel-Rhythmus belichtet. Es wird der Dichteverlust der 100%-Felder gemessen. Kontrolle E wie oben.

Bsp.	1	2	3	4	5	E (Kontrolle)	
20	$\Delta D(\%)$	12	10	8	14	4	45

Ausbluten

25

Alle Farbpatronen des Druckers werden mit den oben beschriebenen Farbtinten 1 bis 3 gefüllt und das Ineinanderlaufen der Farben gewertet. Dazu wird ein spezielles Testbild gedruckt, bei dem in Feldern jeder Farbe ein Dreieck einer zweiten Farbe gedruckt wird (0°, 45° und 90°-Kante). Das Ausbluten wird von 1 (sehr gut, scharfe Farbtrennung) bis 5 (sehr schlecht, keine scharfe Farbgrenze) genotet.

30

	Bsp.	1	2	3	4
in Bsp.	1	-	1	2	1
35	2	1	-	1	1
	3	1	1	-	1
40	4	2	2	1	-

Beispiel 6

Die Farbstofflösung FL-1 (160 ml) wird mit 40 ml Aceton verdünnt und gerührt. Die erhaltene Lösung wird mit einem Kaskadengießer auf einen 160 g/cm^2 starken Karton gegossen. Auftrag: 5 μm naß. Nach der Trocknung mit 40°C warmer Luft erhält man einen gelben, einseitig wasserfest beschichteten Karton.

Beispiel 7

Wie Beispiel 6, nur daß auf eine 10 μm dünne Polyesterfolie gegossen wird.

Die Materialien der Beispiele 6 und 7 werden für 4 h in entmineralisiertes Wasser von 25°C gelegt. In beiden Fällen treten keine Farbveränderungen oder Schichtablösungen auf.

Die Materialien sind z. B. zu Verpackungszwecken zu verwenden.

55

Patentansprüche

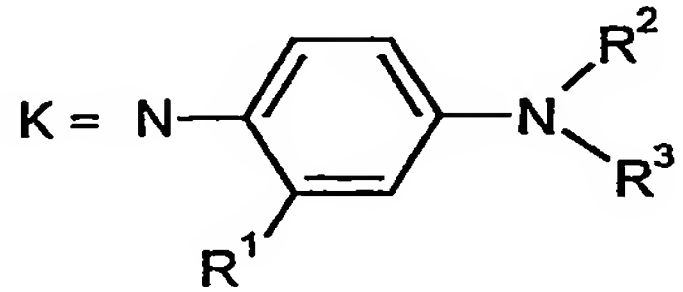
1. Inkjet-Tinte, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus einer Dispersion von Teilchen eines ionisch modifizierten Polymers, beladen mit Farbstoff besteht.
2. Inkjet-Tinte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ionisch modifizierten Polymere ionomere Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte sind.
3. Inkjet-Tinte nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die ionomeren Polyadditions- und Polykondensationsprodukte pro 100 g 4 bis 180 Milliäquivalent an ionischen Gruppen bzw. an in ionische Gruppen überführbaren Gruppen enthalten.
4. Inkjet-Tinte nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die ionomeren Polyadditions- oder Polykondensationsprodukte Polyurethane, Polyester, Polyamide, Polyharnstoffe, Polycarbonate, Polyacetale, Polyether, Polyesterpolyurethane, Polyetherpolyurethane oder Polyesterpolyharnstoffe sind.
5. Inkjet-Tinte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ionische Modifizierung aus $-\text{SO}_3^-$ und/oder $-\text{COO}^-$ -Gruppen besteht.

6. Inkjet-Tinte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in einer Menge von 2 bis 200 Gew.-% bezogen auf ionisch modifiziertes Polymer eingesetzt wird.

7. Inkjet-Tinte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionsteilchen eine durchschnittliche Teilchengröße (Durchmesser) kleiner 150 nm haben.

8. Inkjet-Tinte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstoffe aus fotografischem Farbkupplern und farbfotografischen Entwicklern erzeugt werden.

9. Inkjet-Tinte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstoffe der Formel



10

entsprechen, worin

15

K den Rest eines fotografischen Farbkupplers, insbesondere eines Gelb-, Blaugrün- oder Purpurkupplers,

R₁ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,

R₂ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und

R₃ eine gegebenenfalls durch Sulfo, Hydroxy, Alkylsulfonylamino oder Alkoxy substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten.

20

10. Trägermaterial, beschichtet mit der Dispersion von Teilchen eines ionisch modifizierten Polymers, beladen mit Farbstoff.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)